



**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES  
POSTGRADO**

**TRABAJO ESPECIAL  
PARA OPTAR AL TÍTULO DE MAGÍSTER SCIENTIARUM  
EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA DE PELÍCULAS DE ZrN DEPOSITADAS  
MEDIANTE TÉCNICA PVD**

*PRESENTADO ANTE LA ILUSTRE  
UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
POR: GLORYS LÓPEZ MORENO.  
BAJO LA TUTORÍA DE: DRA. MARIANA STAIA*

**Caracas, 31 Octubre 2003**

**A "Luisa y Toñito"**

Por ser la mayor inspiración  
de mi vida...

## ***AGRADECIMIENTO***

A Dios todopoderoso, quien me ha dado la salud, la oportunidad y el empeño necesario para ver culminada esta investigación...

A la Prof. Mariana Staia, PhD, por su orientación acertada, su valioso apoyo profesional y la amistad brindada durante estos últimos años. En su persona, hago extensivo el agradecimiento a todos los profesores del Postgrado de Ciencia de los Materiales....

Al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) y al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la UCV (CDCH), por el soporte financiero ofrecido para esta investigación...

A los integrantes del CENMACOR y CITALA, en especial a Marlon Cruz, Mariela D' Alessandria, Carlos Sánchez, Eduardo Ramos, Angela Castro y Richard Prieto, por el apoyo y la colaboración prestada en el momento oportuno...

Al personal del Centro de Microscopía Electrónica de la Escuela de Ing. Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la UCV y del IUT Región Capital, por la atención ofrecida...

A Yelitza de Gil, compañera de los buenos y los no tan buenos momentos de esta travesía...

A mis excelentes compañeros de trabajo Chuchú y Carmen, por el espaldarazo oportuno...

A Félix, Gaetano, Eduardo, Jhony y Anabelys, por su valiosa amistad y el ejemplo brindado a través de sus logros...

A mi queridísima tía Zoraida por brindarme su hogar, su cariño siempre presente y las oportunas palabras de aliento...

Especialmente a mi esposo José Antonio y a mis hermanos Felix, Geomarys y Luisita, los colaboradores principales de este sueño...

A Nellys por su gran solidaridad y ayuda....

A Efraín Castañeda, Carlos Morillo y Angel Rojas, por su ayuda en los últimos detalles....

Gracias a todos, sin ustedes hubiese sido mucho más difícil.

## RESUMEN

Se ha depositado un recubrimiento de ZrN sobre un sustrato de acero al carbono el cual fue esmerilado y acabado con lija de carburo de silicio grado 600, antes de la deposición. El recubrimiento fue producido mediante Deposición Iónica asistida por Bombardeo y Gas Reactivo en Magnetron Desbalanceado de Campo Cerrado, que es una de las más innovadoras técnicas del proceso de Deposición Física en Fase Vapor (PVD).

El recubrimiento obtenido fue caracterizado en su condición original de fabricación, a temperatura ambiente (T.A.) y luego de ser expuesto a 400 °C y 700 °C. A estas temperaturas se hicieron evaluaciones del comportamiento de la fricción y del desgaste mediante pruebas llevadas a cabo con pares tribológicos arreglados en la modalidad bola sobre disco, empleando una bola de Zafiro sintético ( $Al_2O_3$ ) como contraparte estática en dos tipos de pares tribológicos (Zafiro/Recubrimiento y Zafiro/Sustrato). Estas pruebas se realizaron sin lubricación en un tribómetro de alta temperatura (HIGH TEMPERATURE TRIBÓMETER), en atmósfera de aire y bajo carga de 2 N. Para la caracterización se realizó análisis morfológico y microestructural de un lote de muestras con distintas condiciones de tratamiento (original, luego de expuestas a 400° y a 700 °C). En estas condiciones también se realizaron evaluaciones de dureza, adhesión y de otras características básicas del sistema o compuesto recubrimiento-sustrato.

En el estudio se realizó el ensayo convencional de microdureza Vickers y Knoop (HV y HK ) empleando cargas de 50, 100 y 200 gr., aplicadas durante 15 s. La resistencia de la adhesión fue evaluada mediante la determinación de la carga crítica (Lc), necesaria para producir un agrietamiento primario en el surco de una huella de 5 mm de largo, producida bajo una carga normal que se incrementó desde 5 hasta 53 N, utilizando un equipo para la prueba de rayado (REVESTEST CSEM). El espesor (h) del recubrimiento, fue determinado mediante la técnica de la calota esférica utilizando un equipo que produce un cráter esférico en una probeta plana (CALOTEST CSEM) y la rugosidad superficial (Ra), así como las dimensiones de las huellas de desgaste fueron evaluadas utilizando un perfilómetro (PROFYLER - ZYGO) mediante técnicas de perfilometría por interferometría óptica. Las técnicas de microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (MEB), combinadas con otras técnicas especiales (EDAX y XRD) permitieron la caracterización morfológica, microestructural y química del sistema recubrimiento – sustrato.

Los resultados obtenidos de las diferentes pruebas y evaluaciones indicaron que el ZrN depositado sobre el sustrato de acero al carbono, tiene buen comportamiento como material antidesgaste a temperatura ambiente cuando interactúa en contacto deslizante frente al Zafiro. Sin embargo, el incremento de la temperatura de prueba afectó considerablemente el comportamiento de la fricción y el desgaste. Con la exposición del sistema a 400 °C, se observaron mejoras en la adhesión del recubrimiento, mientras que la dureza disminuyó levemente. A 700 °C, ocurrieron cambios importantes en la microestructura, expansión y oxidación del sistema, especialmente en pequeñas zonas defectuosas del recubrimiento identificadas como microdefectos (microdroplets) y poros que dejaron al descubierto microzonas del sustrato; estos defectos habían sido previamente detectados mediante (MEB) durante la evaluación superficial del recubrimiento. En este caso, el recubrimiento falló mediante múltiples grietas y delaminaciones originadas alrededor de las zonas defectuosas en las que se observó una oxidación severa luego de la exposición a 700 °C.

Con los cambios ocurridos, se obtuvieron modificaciones de los mecanismos de falla y de los parámetros que definen el comportamiento tribológico en la prueba de desgaste, entre ellos: el coeficiente de fricción promedio ( $\mu_p$ ) y las constantes de desgaste de disco (Kd) y bola (Kb), en los pares utilizados. Los resultados obtenidos de tales parámetros indicaron que tanto a 400° como a 700 °C, ocurre un deterioro del potencial antidesgaste observado para el ZrN a temperatura ambiente.

En virtud de los resultados y de las observaciones realizadas en esta investigación, se pudo concluir que el mejor desempeño tribológico del ZrN depositado sobre el sustrato de acero al carbono, se consigue en la condición original de fabricación y a temperatura ambiente, ya que en esta condición, se obtuvieron los mayores valores de microdureza (HV y HK), moderada carga crítica (Lc) y los menores valores del coeficiente de fricción promedio ( $\mu_p$ ) y de las constantes de desgaste (Kb y Kd).



## **CONTENIDO**

	<i>Pág.</i>
<i>Portada</i>	i
<i>Dedicatoria</i>	ii
<i>Agradecimiento</i>	iii
<i>Resumen</i>	iv
<i>Contenido</i>	v
<i>Lista de Ilustraciones</i>	viii
<i>Lista de Tablas</i>	xiii
<i>Introducción General</i>	xiv
<b>1) FUNDAMENTO TEORICO.....</b>	<b>1</b>
1.1) NUEVAS TECHNOLOGÍAS DE RECUBRIMIENTO.....	1
1.2) FUNDAMENTO DE LA DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE VAPOR (PVD).....	2
1.2.1) Aspectos Generales de los Procesos PVD.....	2
1.2.2) Deposición Iónica Asistida por Bombardeo.....	5
1.2.3) Bombardeo Asistido por Magnetron Desbalanceado (UBMS).....	7
1.2.4) Bombardeo Asistido por Magnetron y Gas Reactivo.....	10
1.2.5) Estructura de los Recubrimientos Depositados mediante PVD.....	11
1.3) CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA DE RECUBRIMIENTOS PVD.....	13
1.3.1) Dureza.....	14
1.3.2) Adhesión.....	16
1.3.3) Fricción y Desgaste.....	37
1.4) APLICACIONES Y COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS CERAMICOS	43
1.4.1) Herramientas de Corte.....	44
1.4.2) Herramientas de Conformado y Elementos de Máquinas.....	54
1.4.3) Componentes para el Sector Automotriz.....	55
1.4.4) Componentes para Turbo-máquinas Térmicas.....	56
1.4.5) Partes con Acabados Decorativos y Antidesgaste.....	58
1.4.6) Usos Varios en Microelectrónica y Electromecánica.....	59

<b>2) METODOLOGÍA.....</b>	<b>62</b>
2.1) INTRODUCCIÓN.....	62
2.2) TÉCNICA DE DEPOSICIÓN.....	63
2.2.1) Deposición Asistida por Bombardeo y Gas Reactivo en Magnetron Desbalanceado de Campo Cerrado (DIBMDCC).....	63
2.2.2) Proceso de Deposición de ZrN sobre acero AISI 1045 mediante DIBMDCC.....	64
2.3) CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA ZrN-1045.....	65
2.3.1) Caracterización Morfológica.....	65
2.3.2) Caracterización Microestructural.....	68
2.3.3) Caracterización Tribológica.....	69
<b>3) RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>79</b>
3.1) INTRODUCCIÓN.....	79
3.2) CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DEL SISTEMA DEL SISTEMA ZrN-1045 EN SU CONDICIÓN ORIGINAL DE FABRICACIÓN.....	80
3.2.1) Evaluación del Aspecto Externo y Dimensiones de la Probetas.....	80
3.2.2) Espesor del Recubrimiento (h).....	82
3.2.3) Rugosidad Superficial (Ra).....	84
3.2.4) Evaluación Superficial por Microscopía Óptica (MO).....	85
3.2.5) Evaluación Superficial por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	87
3.3) CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL SISTEMA ZrN-1045.....	89
3.3.1) Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microanálisis (EDAX) y Difracción de Rayos X (XRD).....	89
3.4) CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA DEL SISTEMA ZrN-1045.....	101
3.4.1) Dureza del Sistema ZrN-1045.....	101
3.4.2) Adhesión del Recubrimiento en el Sistema ZrN-1045.....	108

3.4.3) Ensayo de Desgaste a Temperatura Ambiente.....	120
3.4.4) Ensayo de Desgaste a Alta Temperatura (400 °C y 700 °C.).....	130
3.5) EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DEL SISTEMA ZrN-1045.....	151
3.5.1 Efecto de la Temperatura sobre el Substrato.....	151
3.5.2 Efecto de la Temperatura sobre el Recubrimiento.....	155
<b>4) CONCLUSIONES.....</b>	<b>184</b>
<b>5) RECOMENDACIONES.....</b>	<b>187</b>
<b>6) REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>188</b>

## *LISTA DE ILUSTRACIONES*

<b>Capítulo 1</b>	<b>Pág.</b>
Fig. 1.1 Descarga luminiscente en una cámara con gas inerte a baja presión.....	4
Fig. 1.2 Densidad de cargas en el espacio de la descarga gaseosa.....	4
Fig. 1.3 Representación esquemática del proceso de Bombardeo.....	4
Fig. 1.4 Arreglos de los procesos PDV. (a) Evaporación, (b) Bombardeo Iónico.....	5
Fig. 1.5 Arreglo básico requerido para llevar a cabo la deposición iónica asistida por bombardeo.....	6
Fig. 1.6 Diagrama esquemático de un magnetrón.....	8
Fig. 1.7 Diferencia entre el magnetrón balanceado y magnetrón desbalanceado.....	9
Fig. 1.8 Unidades para deposición de Iónica con magnetrón en presencia de gas reactivo.....	10
Fig. 1.9 Variables consideradas en el Modelo de Zonas Estructurales propuesto por Thornton.....	12
Fig. 1.10 Modelo de Zonas Estructurales propuesto por Thornton para el crecimiento de recubrimientos depositados mediante bombardeo Iónico.....	13
Fig. 1.11 Representación esquemática de la evolución de la fractura y la respuesta plástica del sistema recubierto, a medida que la carga es incrementada durante la penetración.....	16
Fig. 1.12 Representación esquemática de distintos tipos de interfaces entre sustrato y recubrimiento.....	18
Fig. 1.13 Diseño de multicapas mediante modulación composicional.....	19
Fig. 1.14 (a) Esquema de un equipo para evaluación de la adhesión mediante rayado.	23
Fig. 1.15 Características generales de la superficie de la raya en diferentes etapas de la prueba de rayado.....	24
Fig. 1.16 Gráfica típica de los resultados del ensayo de rayado.....	25
Fig. 1.17 Contribuciones al despegue de la capa de recubrimiento en la prueba de rayado según modelo de Burnett y Rickerby.....	27
Fig. 1.18 Falla interfacial por rompimiento del recubrimiento al frente del penetrador (según modelo sugerido por F. Attar y T. Johannesson).....	29
Fig.1.19 Modelo de cavidad elasto-plástica ocasionada por una esfera de dureza mayor a la de un recubrimiento duro depositado sobre un sustrato blando.....	31
Fig.1.20 Representación esquemática de la punta de diamante y de la apariencia general de la raya obtenida por debajo y por encima de la carga crítica durante la prueba de rayado.....	32
Fig. 1.21 Patrón esquemático y aspecto de fallas típicas en las pruebas de rayado de recubrimientos duros.....	33

Fig.1.22 Etapas en el mecanismo de falla por ondulación o pandeo.....	34
Fig. 1.23 Etapas en el mecanismo de falla por despegue tipo cuña.....	35
Fig. 1.24 Superficies en contacto deslizante.....	37
Fig. 1.25 Diferentes mecanismos de desgaste en superficies que se encuentran en contacto y movimiento.....	41
Fig. 1.26 Arreglo para el ensayo de Punta sobre Disco (Según ASTM:G99.).....	42
Fig. 1.27 Arreglos para la deposición de recubrimientos sobre sustratos para herramientas de corte. (a) Deposición de TiN mediante técnica PVD sobre herramientas fabricadas en aceros rápidos, (b) Deposición de varias capas mediante técnica CVD sobre insertos o plaquitas de metal duro.....	48
Fig. 1.28 Estructura de metales duros recubiertos con capas múltiples en (a), doble capa en (b) y una sola capa en (c).....	51
Fig. 1.29 Aspecto y color de fresas de ranurar recubiertas por PVD en (a), y metales duros con multicapas recubiertos por CVD en (b).....	51
Fig. 1.30 Diferentes tipos de desgaste en el filo de herramientas de corte recubiertas.....	52

## Capítulo 2

Fig. 2.1 Arreglo de los elementos en la técnica CFUBMSIP.....	63
Fig. 2.2 Equipo Calotest CSEM.....	66
Fig. 2.3 Representación gráfica del cráter, y formula básica para determinación del espesor de recubrimiento.....	67
Fig. 2.4 Equipo de Perfilometría PROFILER ZYGO.....	67
Fig. 2.5 Vista frontal del Equipo REVETEST marca CSEM.....	71
Fig. 2.6 Arreglo para el ensayo de bola sobre disco de acuerdo a la norma ASTM G 99.....	73
Fig. 2.7 Unidad de ensayo del Tribómetro de alta temperatura.....	74
Fig. 2.8 Ciclos térmicos en las pruebas de desgaste a alta temperatura (400 °C y 700 °C).....	77
Fig. 2.9 Esquema de pruebas y ensayos realizados para cumplir objetivos planteados.....	78

## Capítulo 3

Fig. 3.1 Aspecto superficial y dimensiones de las probetas seleccionadas para estudio de la condición original de recubrimiento (Mag. 2.5X).....	80
Fig. 3.2 Huellas realizadas para la evaluación del espesor del recubrimiento.....	82

Fig. 3.3 Espesor del recubrimiento en muestras representativas del proceso de deposición.....	82
Fig. 3.4 Variación de la Rugosidad del Substrato y Recubrimiento en muestras representativas de la condición original.	84
Fig. 3.5 Imagen del aspecto superficial del substrato y del recubrimiento de ZrN. (Mag. 15X).....	85
Fig. 3.6 Imágenes representativas del color y aspecto superficial del borde y centro de las muestras recubiertas observadas mediante microscopía óptica.....	86
Fig. 3.7 Aspectos morfológicos de la condición superficial obtenida en el proceso de deposición.....	88
Fig. 3.8 Imágenes MEB de la superficie del recubrimiento y composición (EDAX) del recubrimiento y de las partículas superficiales.....	90
Fig. 3.9 Microestructura de la sección transversal del sistema recubrimiento-substrato. Observación mediante microscopía óptica (MO). Mag 200X.....	95
Fig. 3.10 Microestructura de la sección transversal del sistema recubrimiento-substrato. Observación mediante microscopía óptica (MO). Mag 800X.....	95
Fig. 3.11 Fractografías del sistema recubrimiento-substrato.....	96
Fig. 3.12 Distribución de elementos químicos en diferentes puntos a través del espesor del sistema ZrN-1045.....	98
Fig. 3.13 Patrón general XRD de las fases presentes en el recubrimiento depositado sobre acero AISI 1045.....	99
Fig. 3.14 Curva de correlación entre los números de dureza Vickers (HV) y Knoop (HK).....	103
Fig. 3.15 Forma del penetrador y huellas obtenidas en los ensayos de microdureza Vickers (HV) y Knoop (HK) .....	104
Fig. 3.16 Microdureza Vickers y Knoop tomada en el sistema ZrN-1045 en su condición original de fabricación. La dureza en GPa ha sido graficada contra RID.....	105
Fig. 3.17 Imagen MEB de una huella Vickers realizada con 2-N (200 gr) de carga en el recubrimiento de ZrN de 1,76 micras de espesor, depositado sobre acero AISI 1045.....	107
Fig. 3.18 Comportamiento de la Carga normal (L), Fuerza de fricción (Ft) y Emisión Acústica (EA) en la prueba de rayado.....	109
Fig. 3.19 Etapas para definir la carga normal crítica Lc, tangencial Ft y para identificar el modo de falla en la prueba de rayado.....	111
Fig. 3.20 Igual a la fig. 3.19 con la diferencia que la prueba de rayado se realizó en la misma dirección del labrado (rayado paralelo).....	112
Fig. 3.21 Comportamiento de la fuerza de fricción vs fuerza normal en las pruebas de rayado en las muestras en su condición original.....	113
Fig. 3.22 Imágenes MEB y análisis puntual EDAX a lo largo de una de las huellas de rayado realizadas en dirección perpendicular a las marcas de labrado del recubrimiento original.....	116

Fig. 3.23 Imágenes MEB y Análisis puntual EDAX lo largo de una de las huellas de rayado realizadas en dirección paralela a las marcas de labrado del recubrimiento original.....	117
Fig. 3.24 Imágenes MEB que permiten comparar los detalles observados en el surco de huella en el rayado perpendicular (izquierda) y paralelo ( derecha).....	119
Fig. 3.25 Comportamiento del coeficiente de fricción en discos sin recubrimiento (Substrato) y recubierto (Recub.) en el ensayo de desgaste realizado a temperatura ambiente (TA).....	120
Fig. 3.26 Características de las huellas de desgaste en las contrapartes dinámicas sin recubrimiento (izquierda) y con recubrimiento de ZrN sobre acero AISI 1045 (derecha).....	122
Fig 3.27 Perfiles 3D de las huellas producidas en el ensayo de desgaste realizado a T.A.....	123
Fig. 3.28 Imágenes MEB de las huellas de desgaste en las contrapartes de los pares zafiro/1045 (substrato sin recubrir) y Zafiro/ ZrN (substrato recubierto).....	127
Fig. 3.29 Imágenes MEB de las huellas del par Zafiro/1045 (substrato sin recubrimiento).....	128
Fig. 3.30 Imágenes MEB y análisis puntual (EDAX) de las huellas del par zafiro/recubrimiento ( $Al_2O_3/ZrN$ ).....	129
Fig. 3.31 Comportamiento del coeficiente de fricción en discos sin recubrimiento (Substrato) y recubierto (Recub.) en el ensayo de desgaste realizado a temperatura de 400 °C.....	132
Fig. 3.32 Comportamiento del coeficiente de fricción en discos sin recubrimiento (Substrato) y recubierto (Recub.) en el ensayo de desgaste realizado a temperatura de 700 °C.....	132
Fig. 3.33 Comparación del coeficiente de fricción en (a) discos sin recubrimiento (Substrato) y ( b) discos recubiertos (Recub.) en el ensayo de desgaste realizado a distintas temperaturas.....	134
Fig. 3.34 Características de las huellas de desgaste obtenidas a 400 °C.....	138
Fig. 3.35 Perfiles 3D de las huellas producidas en el Ensayo de Desgaste realizado a 400 °C.....	139
Fig. 3.36 Imágenes MEB en modalidad BSE que muestran detalles en los bordes e interior de la huella de desgaste ocurrida a 400 °C.....	140
Fig. 3.37 Imágenes MEB y análisis puntual (EDAX) en las huellas del par Zafiro/recubrimiento ( $Al_2O_3/ZrN$ ) expuesto a 400 C.....	141
Fig. 3.38 Características de las huellas de desgaste obtenidas a 700 °C.....	146
Fig. 3.39 Perfiles 3D de las huellas producidas en el Ensayo de Desgaste deslizante a 700 °C.....	147
Fig. 3.40 Imágenes MEB en modalidad BSE que muestran detalles en los borde e interior de la huella de desgaste ocurrida a 700 °C.....	148
Fig. 3.41 Imágenes MEB y análisis puntual (EDAX) de las huellas del par Zafiro/recubrimiento ( $Al_2O_3/ZrN$ ) expuesto a 700 °C.....	149
Fig. 3.42 Imágenes MEB comparativas de las huellas de desgaste en las contrapartes de los pares Zafiro/ZrN expuestos a 400 °C y 700 °C.....	150
Fig. 3.43 Variación con la temperatura de la rugosidad y morfología de huella en el substrato de 1045...	153

Fig. 3.44 Cambios microestructurales originados en el sustrato por la exposición a altas temperaturas. Mag. 800 X.....	154
Fig. 3.45 Imágenes MEB de las huellas de dureza Vickers realizadas con 2 N de carga en el recubrimiento de ZrN.....	156
Fig. 3.46 Efecto de la carga y temperatura sobre la dureza y microestructura del sistema recubrimiento-sustrato.....	158
Fig. 3.47 Comparación de la dureza ( $H_c$ y $H_s$ ) del sistema vs RID en las distintas condiciones de estudio. T.A, 400 °C y 700 °C.....	160
Fig. 3.48 Comparación de la tendencia de las curvas de dureza del sistema ZrN/1045 vs RID para las tres condiciones de estudio.....	160
Fig. 3.49 Comparación de los niveles de carga crítica $L_c$ obtenidos en la prueba de rayado en función de la condición de tratamiento térmico posterior a la deposición.....	162
Fig. 3.50 Comparación del comportamiento de la fuerza de Fricción ( $F_t$ ) vs Fuerza Normal aplicada ( $L$ ) en la prueba de rayado en: (a) recubrimiento en condición original de fabricación, (b) recubrimiento después de exposición a 400 °C.....	163
Fig. 3.51 Comparación de detalles en la huella de rayado perpendicular a las marcas de acabado en: (a) Condición Original y (b) Luego de exposición a 400 °C.....	166
Fig. 3.52 Comparación de detalles en la huella de rayado paralela a marcas de acabado en: (a) Condición Original y (b) Luego de exposición a 400 °C.....	167
Fig. 3.53 Espectros XRD del recubrimiento de ZrN en su condición original de deposición y luego de ser expuesto a 400 °C en una atmósfera de aire.....	168
Fig. 3.54 Imágenes tomadas mediante microscopía óptica en donde se compara el aspecto de la superficie y de las huellas de desgaste en las muestras ensayadas.....	172
Fig. 3.55 Imágenes MEB en modalidad SE y microanálisis EDAX de la superficie y de otros detalles observados sobre la superficie de la muestra en condición original y luego de expuesta a T.A y 400 °C...	173
Fig. 3.56 Imágenes MEB en modalidad SE y BSE de los detalles superficiales observados en la muestra expuesta a 700 °C.....	174
Fig. 3.57 Imágenes que muestran el efecto de la temperatura sobre el aspecto de las huellas realizadas para la evaluación del espesor del recubrimiento.....	176
Fig. 3.58 Imágenes estereoscópicas donde se compara el efecto que la temperatura tiene sobre el tamaño y morfología de las huellas ocasionadas en la punta de zafiro.....	177
Fig. 3.59 Imágenes MEB en modalidad BSE en las que se compara la morfología de las huellas en las contrapartes de los pares de zafiro/recubrimiento expuestos a diferentes temperaturas.....	178
Fig. 3.60 Morfología y composición de los debris adyacentes a las huellas de desgaste.....	181
Fig. 3.61 Variación del coeficiente de fricción con la distancia en los diferentes pares tribológicos ensayados a temperaturas diferentes.....	182
Fig. 3.62 Comparación del comportamiento de las variables tribológicas en función de la temperatura de ejecución del ensayo de desgaste deslizante en el sistema ZrN-1045.....	183



**LISTA DE TABLAS**

	Pág.
Tabla 1.1. Métodos Generales para Mejorar la Adhesión.....	21
Tabla 1.2. Clasificación de Métodos para Evaluación de la Adhesión en Películas Delgadas.....	22
Tabla 1.3. Características y Origen de las Fallas en el Ensayo de Rayado.....	36
Tabla 2.1. Análisis Químico del Material Utilizado como Substrato.....	64
Tabla 2.2. Características Generales del Zafiro.....	73
Tabla 2.3. Características Generales del Acero AISI 1045.....	74
Tabla 3.1. Espesor de Discos Seleccionadas para Estudio de la Condición Original.....	80
Tabla 3.2. Espesor del Recubrimiento Depositado en los Discos.....	83
Tabla 3.3. Rugosidad Promedio (Ra) del Substrato y del Recubrimiento.....	85
Tabla 3.4. Composición del Recubrimiento.....	93
Tabla 3.5. Elementos Químicos a través del Espesor.....	98
Tabla 3.6. Resultado de los Ensayos de Dureza en el Sistema en Condición Original.....	102
Tabla 3.7. Dureza del ZrN Depositado Mediante Técnicas PVD sobre Diferentes Substratos.....	106
Tabla 3.8. Resultados de las Mediciones de Variables Características en el Ensayo de Rayado.....	110
Tabla 3.9. Características de la Huella en las Contrapartes Móviles a T.A.....	121
Tabla 3.10. Características de las Contrapartes Estáticas Ensayadas a T.A.....	125
Tabla 3.11. Características de la Fricción y Desgaste de los Pares Ensayados a T.A.....	126
Tabla 3.12. Características de las Huellas en las Partes Móviles de los Pares Ensayados a 400 °C.....	136
Tabla 3.13. Características de las Huellas en las partes Móviles de los Pares Ensayados a 700 °C.....	142
Tabla 3.14. Variación de Características del Substrato debido a la Temperatura.....	152
Tabla 3.15. Resultado de los Ensayos de Dureza en el Sistema en Condición Original.....	155
Tabla 3.16. Resultado de los Ensayos de Dureza en el Sistema expuesto a 400 °C.....	155
Tabla 3.17. Resultado de los Ensayos de Dureza en el Sistema expuesto a 700 °C.....	155
Tabla 3.18 Variación de la Dureza con la Temperatura en el Sistema ZrN-1045.....	158
Tabla 3.19. Características Evaluadas en las Pruebas de Rayado en la Muestra Expuesta a 400 °C.....	161
Tabla 3.20. Características Evaluadas en la Prueba de Rayado en el Sistema ZrN-1045 bajo Condiciones Diferentes.....	164
Tabla 3.21. Comparación de Características de los Pares Tribológicos Ensayados a Diferentes Temperaturas.....	182

## ***INTRODUCCIÓN GENERAL***

El proceso de Deposición Física en fase Vapor (PVD) contempla la deposición de átomos que son extraídos desde un blanco mediante: Evaporación Térmica (Evaporation) o por Impacto de Iones Energizados o Bombardeo (Sputtering) [1]. Nitruros metálicos, tales como: TiN, TiCN, (TiZr)N, (TiCr)N han tenido excelente desempeño cuando han sido depositados como películas delgadas (1-10 $\mu$ m) sobre sustratos de aceros para herramientas. Las deposiciones se han llevado a cabo en cámaras de vacío mediante técnicas altamente desarrolladas y de gran aceptación en el ámbito industrial como son las PVD [2-5]

Un papel importante de los revestimientos que se realizan por PVD es proveer partes de maquinarias con propiedades mejoradas tales como resistencia al desgaste y a la corrosión, dureza y baja fricción. A medida que el rango de aplicaciones se ha ampliado en el campo de los recubrimientos, también lo han hecho las demandas sobre los recubrimientos y una de las propiedades más importantes que ha ganado importancia en el campo de aplicaciones industriales, es la estabilidad térmica [2]. Esta propiedad precisa que se diseñen recubrimientos, combinaciones de sustrato-recubrimiento y técnicas de deposición que aseguren la integridad estructural y estabilidad dimensional del sistema recubrimiento-sustrato para aplicaciones donde se generan cambios de temperatura o donde el servicio sea a temperaturas elevadas. Es por ello, que actualmente existen en fase experimental una nueva generación de procesos, recubrimientos, y combinaciones de sustratos-recubrimientos, que requieren ser investigados en cuanto a sus propiedades mecánicas, físicas y químicas a fin de evaluar sus limitantes ante diferentes solicitaciones, y muy especialmente, determinar la máxima temperatura a la que pueden operar, sin que se produzca degradación de propiedades tribológicas [3-9].

En este estudio, se caracterizó desde el punto de vista morfológico, microestructural y tribológico, un recubrimiento de ZrN depositado sobre acero AISI 1045 mediante Deposición Iónica Asistida por Bombardeo y Gas Reactivo en Magnetron Desbalanceado de Campo Cerrado (DIBMDCC), [*Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering Ion Plating (CFUBMSIP)*], que es un proceso híbrido dentro de las nuevas tecnologías de deposición PVD. Se determinó la efectividad del ZrN como material antidesgaste y se evaluó su posibilidad de operar sin degradación de las características tribológicas a temperaturas relativamente altas. En el estudio se analizan los mecanismos de falla en las diferentes pruebas realizadas en el sustrato con y sin recubrimiento, y se compara el comportamiento de la adhesión, la dureza y del desgaste en el sistema ZrN-1045 original y luego de ser modificado por la temperatura.

## FUNDAMENTO TEÓRICO

### 1.1) NUEVAS TECNOLOGÍAS DE RECUBRIMIENTO

La industria moderna demanda cada día el uso de tecnologías y procesos no contaminantes para conferir las propiedades superficiales deseadas en partes y piezas de uso en Ingeniería. Hoy en día el desarrollo de tecnologías limpias o amigas del ambiente es un reto en todas las esferas industriales. En el campo de los recubrimientos, las tecnologías tradicionales empleadas para proteger y mejorar las condiciones superficiales de partes y piezas metálicas, están sufriendo una revolución tecnológica ya que con las regulaciones ambientales vigentes en todos los países del mundo, muchas de ellas han sido identificadas como contaminantes del ambiente. Dentro de los grupos de tecnologías que requieren ser sustituidas están todos los procesos de galvanizado funcional y de revestimientos decorativos, los de electrodeposición para acabados superficiales funcionales, tales como cromo duro, cadmio y níquel. Estos últimos han sido reconocidos como fuente mayor de contaminación debido a los desechos tóxicos asociados a los procesos de deposición [9].

Una alternativa limpia que actualmente se desarrolla en el campo de la ingeniería de superficies, son los procesos de deposición al vacío o realizados en cámara de vacío. Tales procesos han sido objeto de exhaustiva investigación en los últimos 20 años y han hecho realidad el desarrollo de tecnologías que posibilitan la deposición de una amplia gama de materiales: cerámicos, cerámico-metálicos y combinaciones especiales con propiedades innovadoras, lográndose con el uso de los mismos, mejor desempeño con menores espesores de recubrimiento y un mínimo impacto ambiental, al no generarse productos tóxicos durante la deposición. Actualmente, los sistemas de recubrimientos cerámicos y metálicos producidos mediante éstas nuevas tecnologías han sido utilizados en diversos campos de aplicaciones, tales como: En la industria aeroespacial como barreras térmicas, para proveer

resistencia térmica, a la corrosión y a la erosión en alabes de turbinas. En la industria de semiconductores como barrera para íter difusión. En la industria metalmecánica para alargar la vida de herramientas, normalmente limitada por el desgaste excesivo y la oxidación. Como recubrimiento duro, decorativo, y antidesgaste, en la industria joyera [3,10,11].

Para el caso de los nitruros depositados vía PVD sobre aceros para herramientas de corte y conformado, se ha observado una excelente resistencia al desgaste y extensión de vida de las herramientas en 32 veces más, en comparación con 1.5-4.5 veces que ofrecen las técnicas tradicionales de carbonitruración gaseosa [11]. Muchos estudios indican que los beneficios se han logrado mediante el preciso control de variables de deposición del proceso PVD, particularmente las que afectan la adhesión, y por la gran resistencia de los enlaces conseguidos con los diversos sustratos que se emplean en éstas aplicaciones en los que se sacrifica la tenacidad para alcanzar altos valores de dureza.

## **1.2) FUNDAMENTO DE LA DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE VAPOR (PVD)**

### **1.2.1) Aspectos Generales de los Procesos PVD**

La deposición en vacío de películas delgadas mediante el proceso de Deposición Física en Fase Vapor consiste básicamente de tres etapas:

- 1) Transformación del material de recubrimiento al estado gaseoso o vapor
- 2) Transporte del vapor
- 3) Condensación del vapor sobre el sustrato.

***Transformación del Material al Estado Gaseoso:*** Los átomos de un depósito son emitidos hacia una fase vapor por medio de evaporación o por impacto atómico.

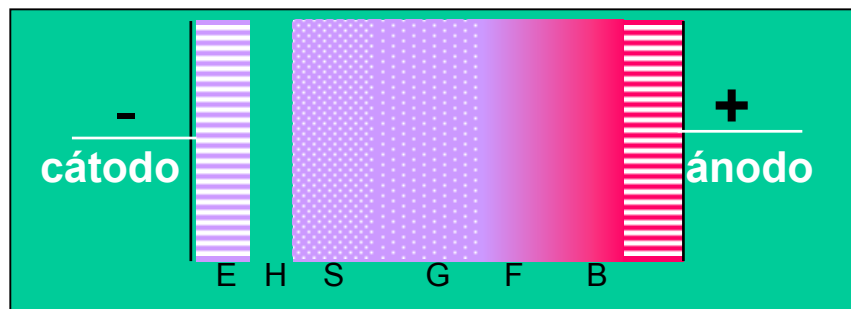
*Por evaporación:* Mediante calentamiento la energía cinética de los átomos de un sólido se incrementa, y con el aumento de temperatura más y más átomos pueden superar la energía de los enlaces y evaporarse. La energía cinética de los átomos que se evaporan depende de la temperatura de evaporación y es por ejemplo 0.2 eV (1500 K). El material evaporado consiste mayormente de átomos, moléculas y agrupaciones de diferentes tamaños y composiciones. En la tecnología de evaporación PVD, el material de recubrimiento es depositado en un crisol y

calentado al vacío hasta alcanzar la fusión o la sublimación. Los métodos de calentamiento pueden ser por resistencia, inducción, arco y por flujo de electrones desde una fuente externa o filamento.

*Por impacto o bombardeo:* Cuando iones con energía de más de 30 eV bombardean un sólido, se emiten partículas y electrones secundarios desde el sólido. Este fenómeno es llamado bombardeo catódico y la fuente de partículas es denominada “blanco” (*Sputtering Target*). Las partículas emitidas, mayormente átomos y moléculas se depositan en las paredes de la cámara de vacío y sobre algún sustrato donde se forma una película de recubrimiento. El promedio de la energía de las partículas emitidas depende de la energía del ión y es aproximadamente de 5 a 10 eV. Para el bombardeo se utilizan iones de un gas noble enrarecido que forman un plasma, fácil de producir mediante una descarga luminiscente. Tales descargas ocurren si se aplica un campo eléctrico de unos 1000 V entre dos electrodos que son dispuestos en una cámara donde se mantiene el gas a presiones cercanas a  $10^{-1}$  mbar (10 Pa). En las Figuras 1.1, 1.2 y 1.3 se muestra esquemáticamente y se describen aspectos fundamentales del proceso de bombardeo.

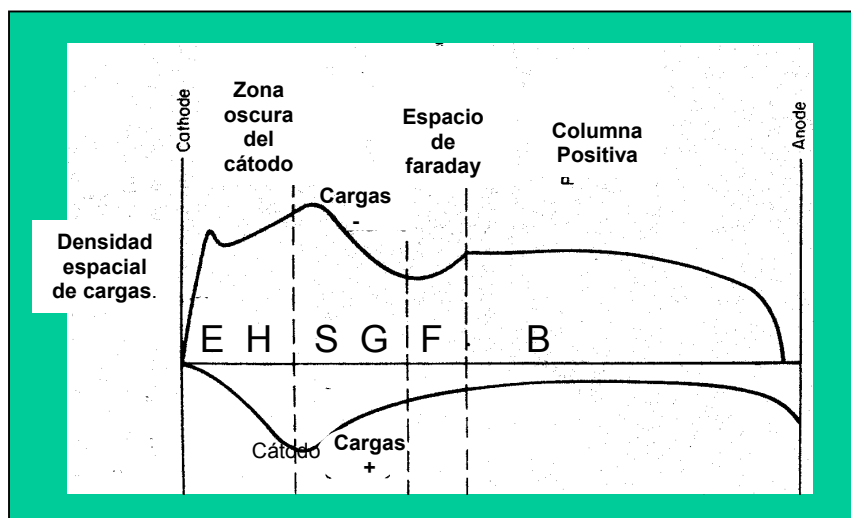
*Transporte del Vapor:* Esto ocurre a través de la atmósfera de gas enrarecido. Las partículas emitidas se mueven bajo la acción del campo eléctrico que se genera entre el cátodo o blanco, y el ánodo o sustrato. Durante las colisiones de los iones de gas noble contra el blanco, ocurre una transferencia de momento en aquellas áreas del cuerpo sólido que están cercanas a la superficie. Esto conlleva a la introducción de una o varias partículas energizadas y cargadas eléctricamente a la atmósfera de gas enrarecido y al establecimiento de una corriente iónica la cual se moviliza entre blanco y sustrato bajo la acción de una diferencia de potencial.

*Condensación del Vapor:* La condensación del vapor (o iones del gas de deposición) ocurre en el sustrato donde se desarrolla el crecimiento de la película. Si el sustrato (ánodo) no tiene el potencial negativo adecuado, ocurrirán fenómenos de bombardeo por átomos neutros del gas inerte y por electrones. Como consecuencia de éste bombardeo se emiten partículas desde el sustrato y la tasa de deposición disminuye. Esto tiene consecuencias en la composición y densidad de la película, la cual puede cambiar al estar presentes otros iones procedentes del sustrato. También pueden ocurrir irregularidades en la densidad debido a cambios en la tasa de deposición [1].



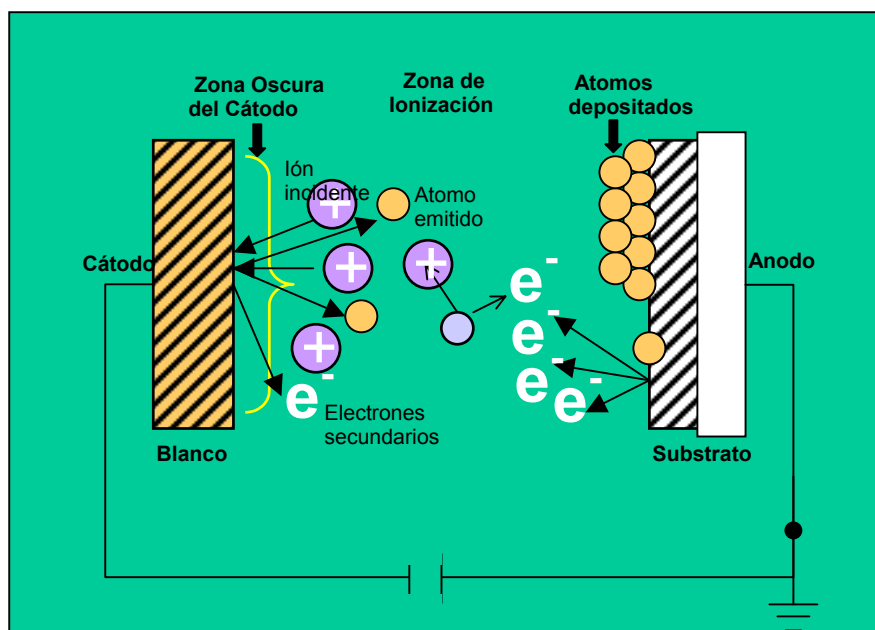
Cuando se interpone un gas entre dos electrodos en los que se establece una diferencia de potencial, se inicia una descarga electroluminiscente (GLOW DISCHARGE).

Fig.1.1 Descarga luminiscente en una cámara con gas inerte a baja presión.



La acción del campo eléctrico aplicado ocasiona la ionización de las moléculas del gas por la corriente que atraviesa la cámara. Esto da lugar a variaciones en la densidad de partículas ionizadas a través del espacio comprendido entre el cátodo y el ánodo.

• Fig. 1.2 Densidad de cargas en el espacio de la descarga gaseosa.



Como resultado de la ionización del gas, las partículas energizadas (iones positivos, neutros y electrones) bombardean el cátodo y desde allí se emiten átomos que eventualmente se condensan sobre el sustrato formando la película.

Fig. 1.3 Representación esquemática del proceso de Bombardeo

El crecimiento morfológico de la película cambia con el bombardeo continuo de iones neutros, y este efecto pudiera ser ventajoso para la dureza, adhesión y densidad del recubrimiento. Otras características como por ejemplo, tipo y tamaño de grano, cambios de parámetros reticulares y aparición de fases metaestables, dependen de la tasa de deposición y pueden variar con el potencial del sustrato. Si el potencial del sustrato es positivo, ocurrirá aceleración de electrones secundarios hacia el sustrato. Esto genera efectos de calentamiento que modifican las condiciones estructurales del sustrato y de la película en formación. En todos los procesos PVD las características del bombardeo iónico desde el blanco y la tasa de crecimiento de la película, son parámetros críticos que afectan fuertemente la estructura y propiedades de la película [12-14].

### 1.2.2) Deposición Iónica Asistida por Bombardeo (Sputter Ion Plating)

Los métodos de Deposición Física en Fase Vapor (PVD) son normalmente divididos en tres categorías: evaporación, bombardeo y procesos híbridos (Ion Plating, Reactive Evaporation, Ion-Beam Assisted Deposition, etc.). Cada tipo de técnica tiene sus ventajas y desventajas; la selección de algún proceso en particular depende del producto final en función de la temperatura de evaporación, velocidad de evaporación, espesor del recubrimiento, pureza del recubrimiento y consideraciones económicas. En función de esas variables, las distintas fuentes de evaporación de iones tienen que ser seleccionadas [1]. La Figura 1.4 muestra diagramas esquemáticos de las técnicas básicas de evaporación y bombardeo.

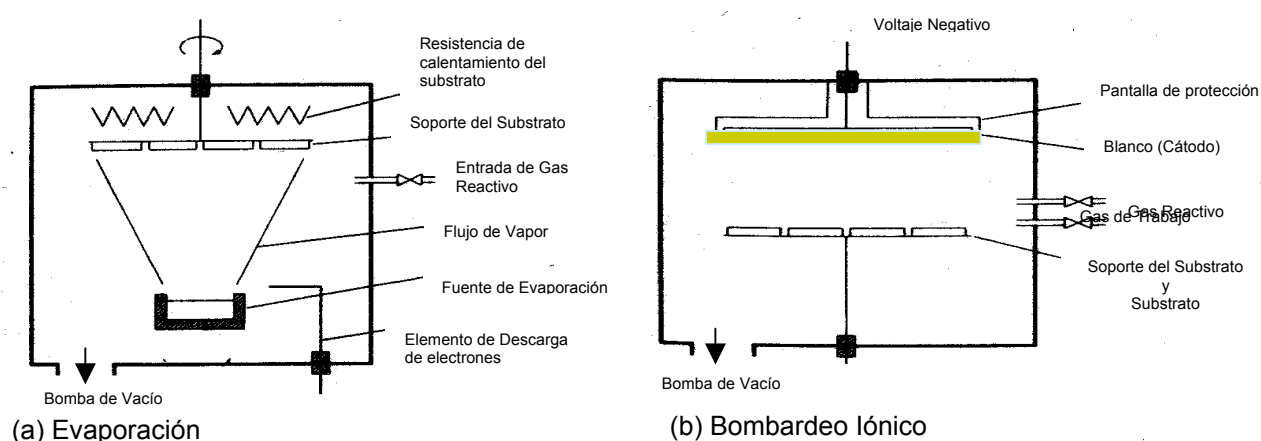
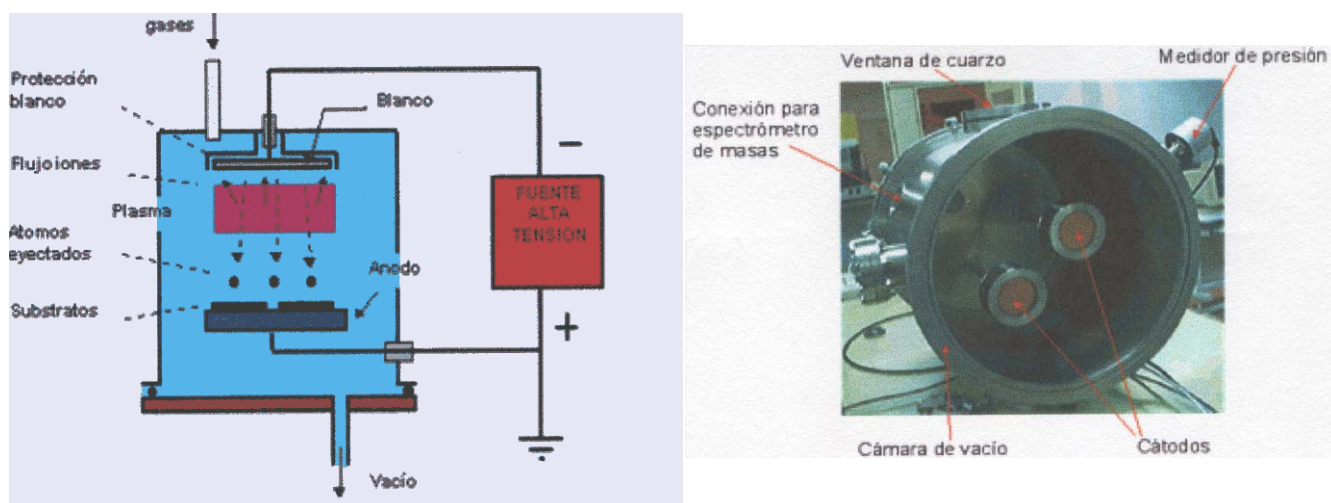


Fig.1.4 Arreglos de los procesos PDV. (a) Evaporación, (b) Bombardeo Iónico.

El término Deposición Iónica (*Ion Plating*), es generalmente aplicado a métodos de deposición facilitados por el uso de plasma de alta energía donde la superficie a ser recubierta es sometida a un pequeño flujo de iones con energías de 1-2 keV y a un número mayor de partículas neutras energizadas que actúan antes y durante el proceso de deposición [15-17]. El proceso es atomístico y de carácter híbrido que combina los beneficios de la evaporación y del bombardeo. Aunque el término parece haber ganado aceptación general, Miles [18], ha sugerido que éste es un término erróneo ya que las especies metálicas ionizadas son solo una pequeña fracción de las partículas condensadas que forman parte del recubrimiento. Por tal razón se utilizan otros términos para designar al mismo proceso, tales como: Deposición Iónica mediante Vapor, Recubrimiento Asistido por Iones y otros que hacen referencia a ambientes y técnicas específicas.

En la Deposición Iónica Asistida por Bombardeo SIP (Sputter Ion Plating), que es el proceso que nos concierne, se utiliza un equipo constituido por las partes que se muestran en la Figura 1.5 (a) las cuales se arreglan en una cámara como en la Figura 1.5 (b).



**Fig. 1.5 Arreglo básico requerido para llevar a cabo la deposición iónica asistida por bombardeo. (a) Partes básicas del equipo para deposición, (b) Cámara de deposición.**

En el arreglo se dispone de un material sólido como blanco o fuente y desde allí son eyectados los iones requeridos para la deposición. El proceso se lleva a cabo en una cámara evacuada que posee un sistema para la descarga del gas inerte, similar a la utilizada en los procesos de bombardeo, excepto que el sustrato actúa como un blanco, al ser bombardeado. Este es continuamente bombardeado por



iones energéticos de carga positiva y neutras del gas inerte e, inclusive, es sometido a la acción de las radiaciones ultravioletas emitidas desde la columna positiva de la descarga luminiscente anormal.

En éstos procesos, los altos voltajes (2000-5000 V d.c) que son utilizados en los procesos normales de bombardeo no pueden ser aplicados y por ello es necesario disminuir el potencial del sustrato de manera que la tasa de deposición sea mayor que la tasa de rebote o re-eyección de iones desde el sustrato. Los procesos físicos que ocurren durante el proceso de Deposición Iónica asistida por Bombardeo (*Sputter Ion Plating*) son:

- 1) Limpieza del sustrato para eliminación de impurezas que se alojan en el sustrato.
- 2) Penetración y entrapamiento de iones en el sustrato y recubrimiento.
- 3) Eyección de iones (desde el sustrato y del blanco del material a depositar) inducido por bombardeo.
- 4) Rebote y desplazamiento de átomos del sustrato y del recubrimiento, propiciando su mezcla.

Para iniciar el proceso, el bombardeo iónico limpia y modifica a escala atómica la superficie del sustrato, esta limpieza depende de factores tales como naturaleza del sustrato, densidad de corriente, y energía de los iones.

Luego de la limpieza, la fuente o blanco utilizado como material de recubrimiento (*Sputtering target*) es atomizado sin interrumpir el bombardeo iónico. La presión utilizada (0,1-1Pa) durante la etapa de limpieza y en las etapas siguientes es muchísimo mayor que la utilizada en los procesos simples de evaporación al vacío [1].

Para que se forme la película, es necesario que la tasa de deposición exceda la de rebombardeo y para ello hay que disminuir el potencial del sustrato. Para incrementar la tasa de emisión o eyección, se utilizan magnetrones que operan en modalidad *d.c* o *r.f* que son colocados detrás de los blancos (fuente y sustrato) [1].

### **1.2.3) Bombardeo Asistido por Magnetron Desbalanceado (UBMS)**

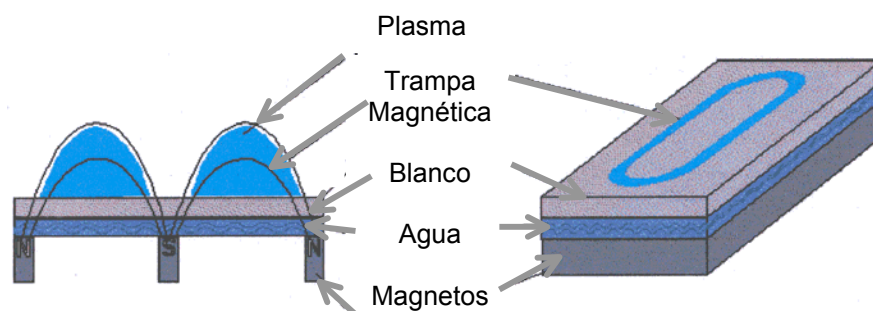
El mayor problema del bombardeo a bajas presiones (0,1-1Pa) es eliminar las pérdidas de partículas cargadas desde la descarga iónica. En el proceso básico de bombardeo, estas pérdidas limitan la

deposición por las bajas tasas de deposición, baja eficiencia de ionización en el plasma y efectos de incremento de temperatura en el sustrato. Estas limitaciones fueron superadas por el desarrollo del magnetrón para asistir en el bombardeo y recientemente por el Magnetrón Desbalanceado [14].

El desarrollo del Magnetrón Desbalanceado se inició en los últimos años de la década de 1980. Su incorporación a los sistemas de fuentes o blancos múltiples y de campo cerrado (CFUBMS) en los inicios de la década de los 90, transformó las capacidades del proceso PVD [11]. Esta técnica posee la habilidad de transportar altas corrientes de iones hacia el sustrato promoviendo la formación de recubrimientos densos, a valores relativamente bajos de temperaturas, asegurando deposiciones rápidas y de alta calidad.

**Principio del Magnetrón Desbalanceado:** Un magnetrón consiste de una placa de material que actúa como blanco con magnetos arreglados en su parte posterior a fin de crear una trampa magnética para atraer partículas cargadas como iones de argón, hacia la parte frontal de la placa. Cuando se aplica un voltaje negativo de  $-300\text{ V}$  o más a la fuente de alimentación del magnetrón, éste atrae iones acelerados del gas argón, los cuales golpean la placa y ocurren dos procesos de mucha importancia:

- 1) Se emiten átomos desde la superficie (Sputtering) que no poseen cargas positivas o negativa, de manera que estos salen fuera de la trampa magnética y van directamente a formar el recubrimiento sobre el sustrato. Este proceso origina calentamiento de la placa y por ello se incorpora un canal de agua debajo de la placa para la refrigeración durante el proceso.
- 2) La superficie emite electrones, los cuales son partículas sub-atómicas cargadas negativamente. Estos se mantienen en la trampa magnética, donde la energía que poseen es utilizada para producir mayor cantidad de iones del gas argón. Esto implica que los iones atraídos a la superficie son renovados todo el tiempo, de manera que el magnetrón puede operar continuamente.

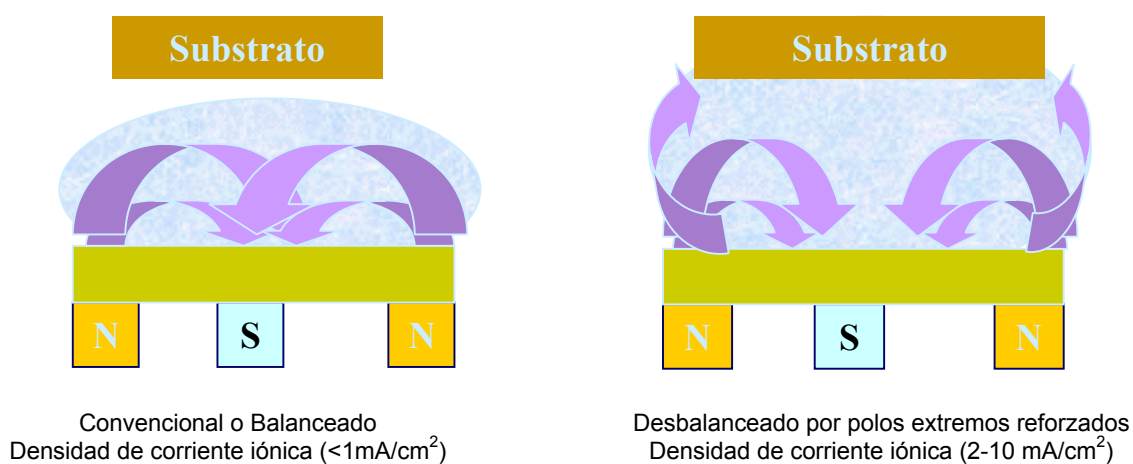


**Fig. 1.6 Diagrama esquemático de un magnetrón.**

Tal como se indicó, los electrones secundarios emitidos desde el blanco juegan un papel importante en el sostenimiento del plasma y los magnetrones hacen uso de un campo magnético que es configurado en forma paralela a la superficie del blanco. Este campo puede confinar el movimiento de los electrones secundarios a la vecindad del blanco y la mayor eficiencia de ionización de un magnetrón resulta en un plasma denso sobre la región del cátodo o blanco [19].

Mediante un plasma fuertemente confinado a la región del blanco (60 mm desde la superficie del blanco) se consigue aumento en el bombardeo iónico del blanco, mayor tasa de liberación de iones, mayor tasa de deposición y de descarga sostenida a presiones bajas ( $10^{-3}$  mbar o 0,1 Pa) con bajos voltajes (típicamente, -500V) contra -2 a -3 kV empleado en el bombardeo básico tradicional [11].

*Windows y Savvides* en 1986, fueron los primeros en apreciar que reforzando el anillo de magnetos externos con relación al polo central, no todas las líneas de flujo son cerradas entre el polo central y los externos y algunas de ellas son dirigidas hacia el sustrato. Esto se indica en la Figura 1.7.



**Fig. 1.7 Diferencia entre el magnetrón balanceado y magnetrón desbalanceado.**

*Sproul W.D, Howson R.P., et al.* [11], han demostrado subsecuentemente, que se consiguen densidades de corrientes iónicas de  $5\text{ mA/cm}^2$  y mayores que las obtenidas para magnetrones convencionales cuando se usan magnetrones desbalanceados. Para depositar películas densas sin introducir excesivos esfuerzos intrínsecos, se prefiere un flujo de iones alto ( $>2\text{mA/cm}^2$ ) con relativamente baja energía ( $<100\text{eV}$ ). Con el Magnetrón Desbalanceado se consiguen éstas condiciones. Otras mejoras son proporcionadas por magnetrones dispuestos alrededor de la cámara para crear un campo magnético cerrado y un plasma denso y uniforme. Estas conFIGuraciones originaron los Magnetrones Desbalanceados de Campo Cerrado (CFUBMS). Actualmente el Bombardeo asistido por Magnetrón

Desbalanceado (UBMS) y de Campo Cerrado (CFUBMS) es reconocido como excepcionalmente versátil y adecuado para la deposición de películas de alta calidad, bien adheridas a un amplio rango de materiales que son recubiertos a tasas de deposición de uso comercial.

#### 1.2.4) Bombardeo Asistido por Magnetron y Gas Reactivo (Reactive Sputter Ion Plating)

Adicionalmente a la doble fuente de iones (evaporación y blanco sólido) y a los magnetrones desbalanceados, los procesos PVD pueden ser asistidos por un gas reactivo. La Figura 1.8 muestra una representación esquemática de dos tipos de unidades para realizar Deposición Iónica asistida por Magnetron y Gas reactivo. Obsérvese en (a) la doble fuente de iones (evaporación desde un crisol y blanco sólido), en (b) la fuente simple, y en ambos los magnetrones y la entrada lateral de gas reactivo.

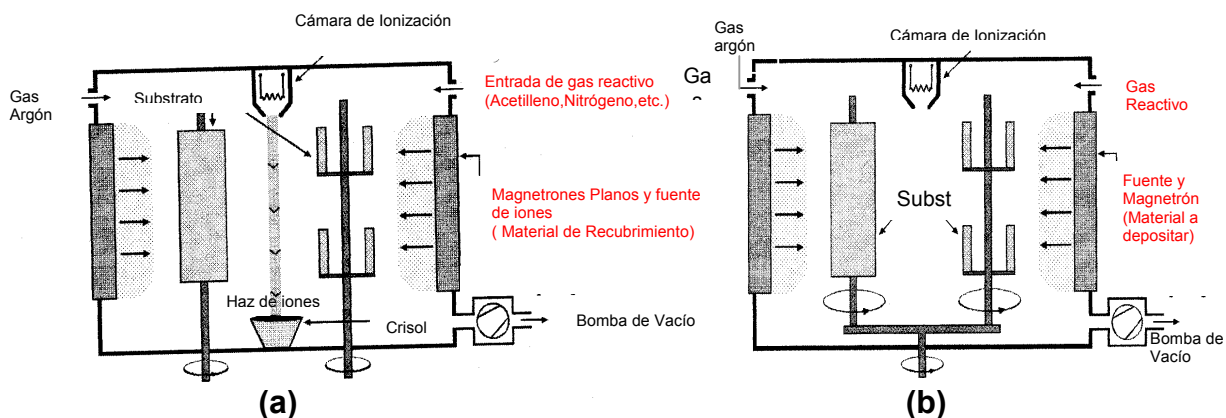
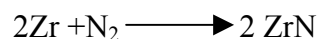


Fig. 1.8 Unidades para deposición iónica con magnetron en presencia de gas reactivo.

En la deposición iónica en presencia de un gas reactivo no se utiliza una atmósfera de gas puro, sino que se utiliza una mezcla de gas inerte con una pequeña porción de gas reactivo. Cuando el gas reactivo es introducido en el plasma durante la deposición en cantidades controladas, este se disocia e ioniza de tal forma que el gas menos reactivo puede ser reactivado por la descarga luminiscente y activa aún más el proceso, de manera que al estar presentes otros elementos no metálicos como el nitrógeno, se pueden producir películas de nitruros. Por ejemplo, si el zirconio es evaporado o atomizado en una descarga constituida por una mezcla de argón y nitrógeno se formarían nitruros de zirconio. Estos, pueden ser depositados bajo ciertas condiciones de acuerdo a la reacción:



En éste proceso, las reacciones químicas entre las especies del gas reactivo y los átomos evaporados pueden tomar lugar en uno o más de tres sitios posibles en la cámara de descarga. La reacción puede suceder en la fase vapor en el sustrato, en la superficie del recubrimiento, o en la superficie de la fuente. Sin embargo, la reacción que ocurre en la superficie del sustrato, es el mecanismo más importante en la formación del recubrimiento [20].

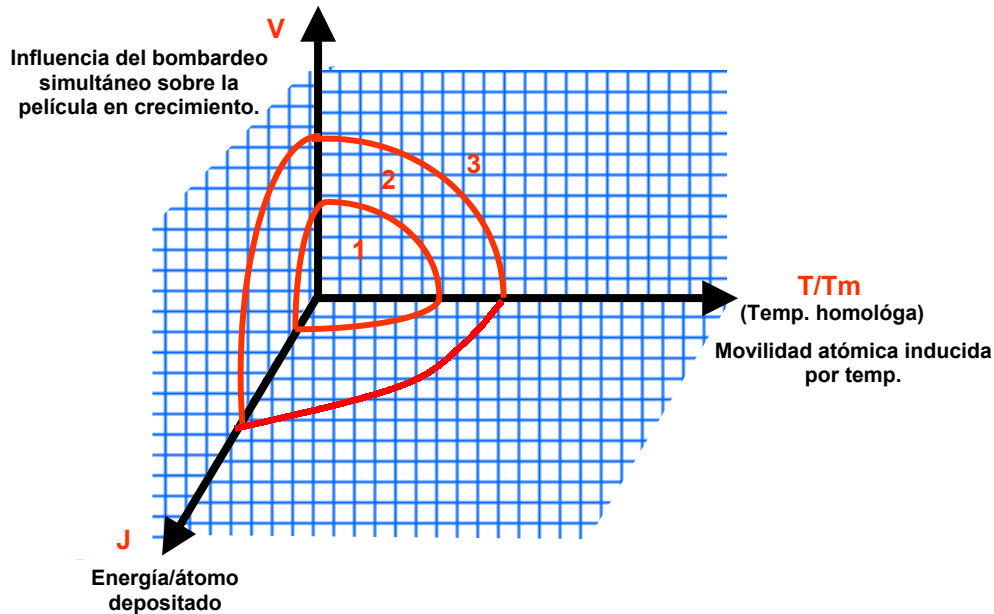
### **1.2.5) Estructura de los Recubrimientos Depositados Mediante PVD**

La condensación y formación de películas delgadas en los procesos realizados al vacío mediante UBMS, ocurren en diferentes etapas. Primeramente, se forman núcleos tridimensionales muy pequeños y discretos en sitios de baja energía en la superficie del sustrato. Estos núcleos crecen sin incremento adicional en el número de los mismos hasta que los núcleos vecinos se unen y forman una película continua. Con el incremento del espesor, normalmente se obtiene una microestructura de granos columnares y si el espesor de la película aumenta, ésta desarrolla una textura.

La formación de granos es controlada por varios parámetros de importancia, tales como la naturaleza y rugosidad de la superficie, la temperatura del sustrato durante la deposición, la tasa de deposición, el ángulo de incidencia del flujo de vapor y la presión del gas. Por ejemplo, sobre una superficie suave, ocurrirá crecimiento preferencial de un área sobre otra no tan suave y ello ocasionará variaciones en la movilidad superficial de los átomos depositados como consecuencia de las orientaciones de los granos. Un crecimiento preferencial conlleva a una orientación granular dominante y a una mayor rugosidad a medida que aumenta el espesor. Un aumento de la temperatura del sustrato afecta la morfología del recubrimiento ya que se incrementa la movilidad superficial, se acentúan los procesos de difusión y se facilita la ocurrencia de procesos de recristalización.

El estudio de los recubrimientos y los parámetros de deposición ha permitido a varios autores desarrollar modelos de zonas estructurales en los recubrimientos depositados a diferentes temperaturas, presiones y velocidades de deposición. Dichos modelos han sido utilizados como un medio o herramienta conveniente para establecer una relación entre los parámetros de proceso y la estructura obtenida en el recubrimiento. Uno de éstos modelos fue el propuesto por *Thornton* entre 1974 y 1977, el cual clasifica los recubrimientos según un Modelo de Zonas Estructurales (SZM) tomando en consideración los siguientes aspectos: Influencia del *Bombardeo Simultáneo* sobre la película en

crecimiento, la *Energía/Átomo* depositado y la *Movilidad Atómica* inducida por la temperatura homóloga ( $T_s/T_m$ ) o relación entre la temperatura del sustrato ( $T_s$ ) y la temperatura de fusión del recubrimiento ( $T_m$ ), ambas en K. En la Figura 1.9 se muestra la ubicación de tres zonas estructurales como función de las variables del proceso de deposición.



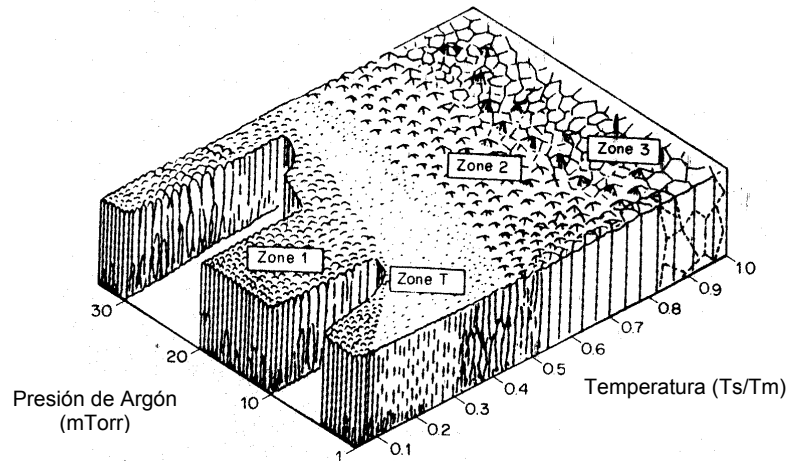
**Fig. 1.9 Variables consideradas en el Modelo de Zonas Estructurales propuesto por Thornton.**

En estudios adicionales, *Thornton* mostró los efectos de la temperatura y la presión de argón sobre un diagrama tridimensional en el que se establecieron las zonas estructurales incluyendo una de transición [21].

Las zonas indicadas en el modelo de Thornton presentan las siguientes características:

- Zona 1 (Columnar Porosa): Granos columnares y angulosos separados por poros y microcavidades. Esta zona es promovida por la rugosidad del sustrato, alta presión de argón y una componente oblicua al flujo de deposición.
- Zona T (Transición): Esta es una zona intermedia entre las zonas 1 y 2. Esta zona consiste de un arreglo denso de granos pobremente definidos sin porosidades.
- Zona 2 (Columnar Densa): Granos columnares de facetas altas, sin poros ni microcavidades. A alta relación ( $T_s/T_m$ ) las superficies del recubrimiento se presentan suavizadas.
- Zona 3 (Densa equiaxial): Granos equiaxiales y densos producto de la recristalización originada por procesos masivos de difusión.

La morfología de estas zonas estructurales y su ubicación con respecto a los parámetros del proceso se muestran a continuación.



**Fig. 1.10 Modelo de Zonas Estructurales propuesto por Thornton para el crecimiento de recubrimientos depositados mediante bombardeo iónico.**

### 1.3) CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA DE LOS RECUBRIMIENTOS PVD.

La ciencia y tecnología de todos los aspectos y prácticas relacionadas con superficies que interactúan cuando están en movimiento relativo, se denomina Tribología. Esta ciencia trata los aspectos de fricción, lubricación, y desgaste. En la actualidad, los mayores esfuerzos en ésta área son conducidos hacia la disminución del desgaste y hacia el incremento en la vida útil de los componentes y partes industriales. Uno de los aspectos de estudio más importantes en el área de la Tribología, es la Caracterización Tribológica de partes con recubrimientos delgados y ultra-delgados. Esto implica la evaluación de las variables y características que de alguna u otra forma influyen en el comportamiento de esos sistemas recubiertos sometidos a cargas tribológicas.

Los recubrimientos tribológicos obtenidos mediante procesos PVD son delgados, usualmente de 1-10  $\mu\text{m}$ , y sus propiedades inherentes son difíciles de caracterizar. El comportamiento de éstos depende de una combinación de las propiedades del sustrato y del recubrimiento [2]. Dicho comportamiento debe ser interpretado a partir de propiedades tales como dureza, resistencia, tenacidad, etc., así como de una serie de parámetros que son significativos en los tribosistemas como por ejemplo: rugosidad, adhesión, coeficientes de fricción y desgaste, etc.

Las propiedades tribológicas son evaluadas mediante una serie de ensayos, varios de los cuales fueron empleados en éste estudio. El estado del arte de los ensayos seleccionados para la caracterización del sistema objeto de éste estudio son revisados seguidamente, de manera muy especial se investigó lo concerniente a la adhesión ya que ésta característica es de mucha importancia en sistemas recubiertos sometidos a fricción y desgaste.

### 1.3.1) Dureza

La dureza es una medida de la resistencia a la deformación plástica o permanente y se relaciona con la resistencia al desgaste y a la abrasión. Su medida se obtiene mediante indentación y su valor depende del tipo de medida empleada.

***Evaluación de la Dureza en Recubrimientos Delgados:*** Las medidas de durezas en sistemas recubiertos son normalmente realizadas para evaluaciones cualitativas y para predecir el comportamiento del recubrimiento en varias aplicaciones tribológicas [22]. Cualquier medida de dureza que se realice en estos sistemas dependerá del espesor del recubrimiento, la dureza del sustrato, la geometría del penetrador y de otros parámetros dependientes del método de ensayo.

La dureza del recubrimiento ( $H_r$ ) para los recubrimientos delgados no puede ser determinada directamente a partir del ensayo convencional de microdureza, ya que ésta es fuertemente influenciada por el sustrato. En los ensayos de dureza Vickers se toma como regla que el espesor del recubrimiento tiene que ser más de diez veces la penetración de la indentación, para que la influencia del sustrato sea despreciable [3].

Varios autores, entre ellos: *Bull, Korsunsky, et al.* [23-25], han establecido una relación a partir del modelado del trabajo de indentación que realiza el penetrador en el ensayo de dureza Vickers y han considerado que la máxima penetración por contacto bajo carga en el ensayo de dureza Vickers puede ser estimado a partir de las dimensiones de la diagonal de la huella y la punta del penetrador de diamante ( $\text{Penetración} = \text{Diagonal}/7$ ). Ellos asumieron que la diagonal visible representa la extensión total del contacto bajo la carga máxima empleada en el ensayo de dureza. Las simplificaciones matemáticas obtenidas a partir de éstos y otros estudios permiten estimar a partir de consideraciones



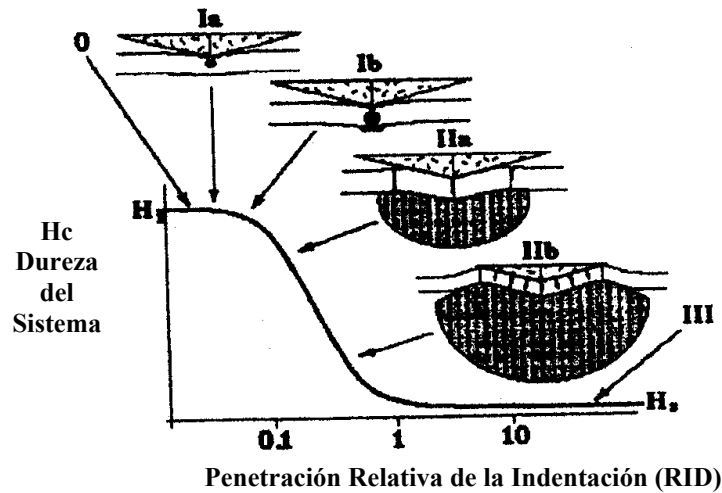
geométricas, la influencia de la dureza del substrato ( $H_s$ ) en la dureza del sistema o dureza compuesta ( $H_c$ ), la cual es medida directamente sobre el recubrimiento.

En la actualidad, las medidas de dureza son realizadas empleando técnicas experimentales especiales que permiten determinar la dureza del recubrimiento eliminando el efecto del substrato, tal es el caso de los métodos de *nano-indentación*, aunque por rapidez, facilidad y economía, con frecuencia se evalúa solo la dureza compuesta ( $H_c$ ), la cual suele ser suficiente para estudios comparativos. Otras formas de evaluar la dureza del recubrimiento ( $H_r$ ) implican la aplicación de modelos físicos como por ejemplo los desarrollados por *Jonsson-Hogmark* [26] o el de *Burnett-Rickerby* [27-28]. En estos y otros modelos se toman en consideración varios efectos presentes en el proceso de indentación, como son: el comportamiento elasto-plástico del recubrimiento y el substrato sin fractura, fractura de la película directamente bajo el penetrador, y fractura del recubrimiento bajo el penetrador con empuje del substrato cercano al penetrador, donde ocurre una flexión elástica de la película que resiste la deformación superficial [29]. Si el espesor del recubrimiento y la dureza del substrato son suficientes, los esfuerzos ocasionados por las cargas de contacto y fuerzas de fricción pueden ser soportadas sin que ocurra deformación en la interface recubrimiento-substrato. Luego, si existe una adhesión suficiente entre el recubrimiento y el substrato, el sistema se comportará tribológicamente como si el mismo hubiese sido fabricado de solo un material, o como un sistema homogéneo.

***Análisis de la Dureza en Sistemas Recubiertos:*** Una de las características más impactantes de los sistemas recubiertos es la dependencia de su dureza sobre la carga aplicada, o penetración del indentador. Esta dependencia significa que la simple evaluación de la dureza del sistema bajo una carga dada no es suficiente para describir totalmente la respuesta. Para apreciar este comportamiento, se ha introducido convenientemente un parámetro de escala (logarítmica) adimensional, llamado Penetración Relativa de la Indentación (RID) o parámetro  $\beta$ . Este es un parámetro definido como la razón entre la máxima profundidad de penetración y el espesor del recubrimiento [23].

Cuando la dureza es graficada contra RID, el gráfico que se obtiene es similar al del efecto de profundidad de la indentación y ello permite estudiar los diferentes modos de respuestas que se obtiene en el ensayo de dureza practicado en sistemas recubiertos. La Figura 1.11 es un diagrama presentado por *Tuck, Korsunsky et al.* [23-25], donde se muestra la representación esquemática de la evolución que ocurre a medida que el parámetro RID se incrementa. Se observa que la plasticidad domina la

respuesta a cargas bajas, pero con el incremento de la penetración la fractura del recubrimiento se convierte en el principal modo de respuesta.



**Fig. 1.11** Representación esquemática de la evolución de la fractura y la respuesta plástica del sistema recubierto, a medida que la carga es incrementada durante la penetración.

El proceso de la Figura 1.11 puede ser separado en tres etapas. En la etapa I, se observa plasticidad localizada en la película (Ia) y en el sustrato (Ib). En la etapa II, se establece la fractura del recubrimiento (II a) y se desarrolla un sistema de fracturas concéntricas (II b). Finalmente, en la etapa III, la fractura del recubrimiento es extensiva, y la dureza disminuye a valores cercanos a los del sustrato. Bajo el efecto de cargas bajas, y en la ausencia de fractura bajo el penetrador, las películas duras de recubrimiento presentan un estado de esfuerzo compresivo tridimensional que ocasiona flujo plástico localizado dentro de la región que se encuentra inmediatamente debajo del penetrador. A medida que el incremento de carga prosigue, la película sufre flexión como una membrana, la cual actúa para redistribuir la presión fuera de la zona de contacto, reduciéndose de ésta manera el flujo del sustrato. Esta situación cambia abruptamente una vez que se alcanza la carga crítica que ocasiona la primera grieta circunferencial a través del espesor.

### 1.3.2) Adhesión

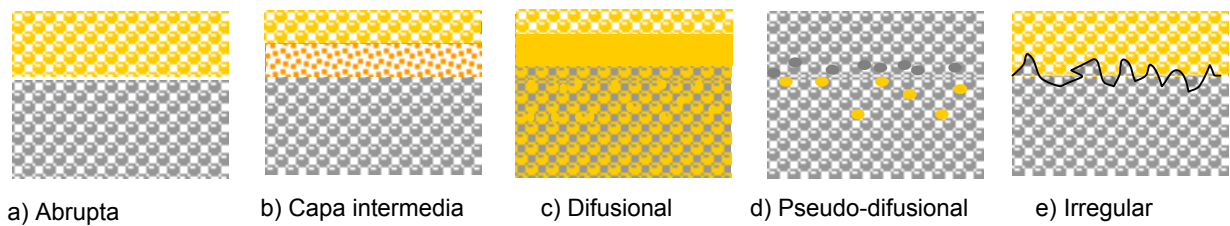
La vida de un recubrimiento es de importancia primordial en muchas aplicaciones, es muy dependiente de los esfuerzos y, por supuesto, de la adhesión entre recubrimiento y sustrato. Esto es particularmente importante si el recubrimiento o sustrato han de ser expuestos a ambientes agresivos

como la corrosión, altas temperaturas, fuerzas y humedad elevadas. El requerimiento para una buena adhesión es que la región interfacial entre recubrimiento y sustrato no falle bajo diferentes condiciones de ensayos. En general, una buena adhesión es normalmente promovida por una fuerte unión átomo-átomo dentro de la región interfacial, bajos niveles de esfuerzos locales, la ausencia de modos fáciles de deformación y fractura, y la ausencia de modos de degradación dependientes del tiempo [30].

***Definición y Fundamento de la Adhesión:*** Técnicamente la adhesión puede ser definida como la capacidad de un recubrimiento para mantenerse unido a un sustrato, bien a través de fuerzas de enlace o bien mediante cualquier otro tipo de fuerzas de interconexión. En los procesos PVD esta característica está relacionada con la resistencia de los enlaces atómicos a través de la interface recubrimiento-sustrato. Consecuentemente, el límite superior de la adhesión está relacionado a la resistencia de los enlaces atómicos. Desde el punto de vista práctico, la adhesión puede ser definida como la habilidad que tiene el recubrimiento para soportar cargas externas sin que se produzca agrietamiento interfacial [1].

Existen varios factores que fundamentan la adhesión, estos abarcan una amplia gama de variables que van desde el diseño hasta la puesta en servicio del sistema recubrimiento - sustrato. La adhesión esta relacionada a los materiales considerados en el diseño tanto para el recubrimiento como para el sustrato, al proceso de deposición, al método de preparación y al control de las variables inherentes a la calidad de la superficie, y a las condiciones de servicio.

*Diseño y selección de materiales para el recubrimiento y sustrato:* Los materiales seleccionados para el sistema recubrimiento-sustrato determinan la adhesión ya que entre recubrimiento y sustrato se generan enlaces es (primarios y secundarios) cuya energía va a depender de la naturaleza de los átomos de los materiales utilizados, de las interacciones químicas durante la deposición, notablemente de la oxidación (produce una cáscara de óxido sobre las áreas a recubrir) y de otras reacciones que ocasionan la formación de compuestos químicos, los cuales pueden actuar de forma beneficiosa o adversa para la adhesión. *Pulker* [31], clasificó las regiones interfaciales de acuerdo a sus características en: abrupta, compuesta (capa intermedia), difusional, pseudo-difusional (gradual), irregular y cualquier combinación de las anteriores. Tales características se esquematizan en la Figura 1.12.



**Fig.1.12 Representación esquemática de distintos tipos de interfaces entre sustrato y recubrimiento.**

Las interfaces abruptas se forman cuando hay poca o ninguna reacción química entre recubrimiento y sustrato. Las regiones de interfaces compuestas o de capas intermedias se forman cuando los materiales reaccionan y forman compuestos intermetálicos o químicos, y las difusionales se forman cuando existe una solubilidad considerable entre los materiales del sustrato y recubrimiento. Este tipo de interface se caracteriza por un cambio gradual de los parámetros reticulares y de la composición en la zona de transición recubrimiento- sustrato. Las interfaces pseudo-difusivas se pueden formar por procesos de implantación de partículas altamente energizadas y se generan interfaces graduales entre materiales que no se difunden mutuamente.

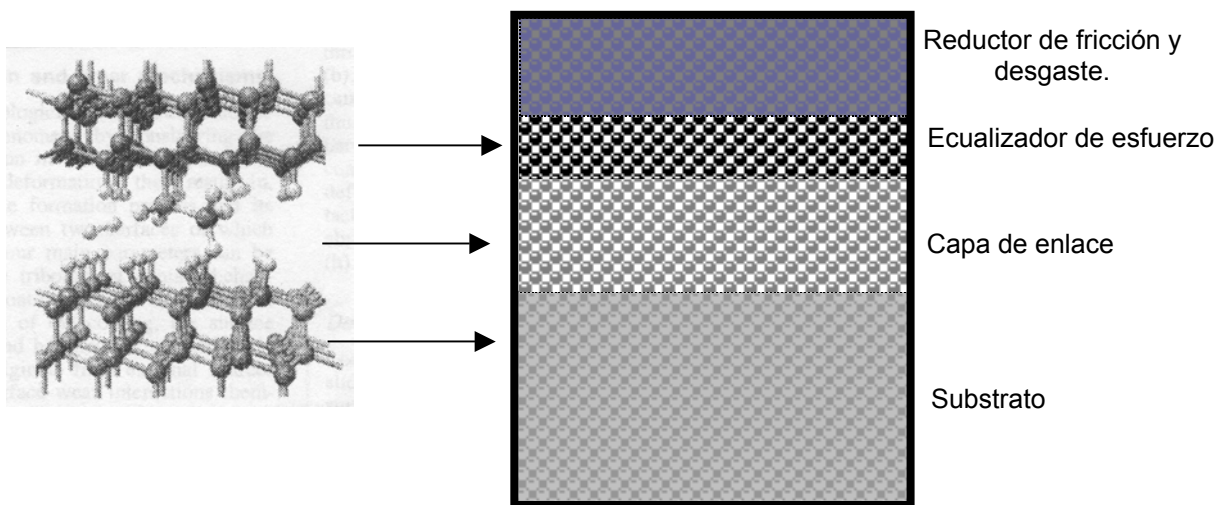
En el proceso de Deposición Iónica se consigue una excelente adhesión entre recubrimiento y sustrato debido principalmente, a la formación de regiones que presentan cambios graduales de composición y a la difusión o pseudo-difusión de partículas que inciden sobre el sustrato con energías inferiores a 1 keV que penetran hasta unas cuantas capas atómicas. Por último, se distinguen las interfaces irregulares, las cuales se originan a partir de los procesos de acabado en el sustrato y de su posterior oxidación.

Para mejorar la adhesión, las propiedades químicas y otras propiedades de los distintos sistemas, se ha implementado el uso de multicapas. Desde el punto de vista de la adhesión, esto ha dado la posibilidad de diseñar la superficie con recubrimientos donde los efectos adversos de la reactividad química son minimizados al interponer capas de enlaces seleccionadas sobre la base de sus mecanismos de enlaces predominantes es decir: metálico, covalente, o iónico. Las capas de materiales iónicos y covalentes que poseen energías de enlaces mayores a 10 eV, son más

frágiles y por lo tanto pueden delaminarse más fácilmente que los materiales con enlace metálico, que por lo general son dúctiles y con energías de enlace comprendidas entre 0,1 a 10 eV.

*Holleck*, fue uno de los pioneros en intentar el uso de diferentes materiales cerámicos, tales como TiC y TiB<sub>2</sub> seleccionados sobre la base de las energías de enlace. Él demostró que se pueden obtener mejoras en la dureza, desgaste y adhesión bajo condiciones óptimas de espesor [32-33]. En los años recientes, la literatura y el nivel de comprensión de las multicapas ha aumentado, en particular lo relacionado a la modulación composicional.

En la actualidad las capas de enlaces son comunes en recubrimientos depositados por vía PVD. Estas proporcionan buenas fases es que mejoran la adhesión, minimizan esfuerzos y disuelven contaminantes; se interponen entre el sustrato y la capa o capas finales externas, las cuales son diseñadas para cumplir una función específica, tal como se indica en la Figura 1.13.



**Fig. 1.13 Diseño de multicapas mediante modulación composicional.**

Proceso de deposición: La buena adherencia es siempre un prerequisite fundamental para decidir el uso de un proceso de deposición. La técnica de deposición determina la energía de llegada de los átomos al sustrato, la temperatura y la movilidad atómica. Estas variables determinan el inicio y progreso de procesos de nucleación, crecimiento de fases, y formación de defectos cristalinos, lo cual incide sobre la morfología, densidad, estructura y homogeneidad

física de la película. Todo ello repercute directamente sobre las propiedades mecánicas del sistema recubrimiento-substrato.

Las técnicas de PVD producen excelente adhesión con todos los sustratos, pero algunos procesos de éste sector son más ventajosos para la adhesión. Los procesos de deposición iónica (*Ion Plating*) son superiores a las técnicas de bombardeo iónico (*Sputtering*) y en especial superiores a los métodos por evaporación. En el caso de la deposición iónica, solo en casos muy esporádicos se colocan capas de enlaces o intermedias como medio para mejorar la adhesión en la interface [1].

*Preparación previa de superficies:* Aún cuando el sistema recubrimiento sustrato posea un buen diseño en cuanto a materiales y tipo de proceso a utilizar, esto no garantiza una buena adhesión. Los procesos previos de preparación y limpieza de superficie son importantes ya que proveen una superficie física y químicamente más activa para una buena adhesión. La rugosidad superficial, la presencia de defectos y de intercapas, así como el estado de la sub-superficie y superficie del material (óxidos nativos, compuestos intermedios, tensiones internas, etc.) afectan notablemente la adhesión. Un incremento en rugosidad incide sobre el área de contacto en la deposición e induce un incremento en tensiones residuales en las cercanías de la interface y en consecuencia, la adherencia disminuye. Adicionalmente, las altas cargas mecánicas y térmicas producidas durante el mecanizado de algunos tipos de materiales, influyen notablemente en las propiedades de la sub-superficie del sustrato ya que se producen fuertes gradientes de tensiones residuales en la misma.

A pesar de la optimización que se pueda hacer de los parámetros de recubrimiento depositados por PVD, algunos materiales fallan debido a la insuficiencia de propiedades en el sustrato y/o en las regiones interfaciales recubrimiento-substrato. Por lo general los acabados bastos proveen puntos de anclaje mecánico o entramamiento del recubrimiento y por ello la adhesión puede llegar a ser muy pobre dependiendo de la calidad del acabado superficial, de la limpieza de la superficie del sustrato y de la existencia o no de difusión o pseudo-difusión.

Los procesos PVD contemplan una limpieza eficiente mediante plasma a bajas temperaturas de precalentamiento. Si se controlan adecuadamente las variables de presión, temperatura, potencial

eléctrico del sustrato, tiempo de bombardeo y composición del gas de limpieza en el reactor de deposición, se consigue excelente adhesión con todos los sustratos. La única limitación a ello es la temperatura máxima típica de cada proceso PVD [1].

Condiciones de servicio: En la práctica, la adhesión depende grandemente del tipo de carga tribológica, deslizamiento y/o rodadura con o sin lubricación, rayado, abrasión, impacto y esfuerzos residuales en el recubrimiento. Es también correlacionada al espesor, homogeneidad, a la forma, rugosidad y planaridad del sustrato. Adicionalmente, ésta depende del Módulo de elasticidad y dureza del recubrimiento y sustrato. Por tal razón cualquier ambiente de operación (carga, temperatura, atmósfera, etc.) que incida sobre algunas de éstas variables puede hacer posible la pérdida de adhesión y falla del recubrimiento.

La selección de recubrimientos tiene que ser adaptada a la situación tribológica y a la vida esperada según el mecanismo del daño superficial que prevalece en la posible aplicación. Sin embargo, las condiciones de servicio para cada tipo de recubrimiento no siempre pueden ser preestablecidas en su totalidad y el comportamiento del recubrimiento y sustrato se aleja del esperado aún cuando las características fundamentales que gobiernan las propiedades básicas (mecánicas, químicas y térmicas) del recubrimiento sean conocidas. La relación entre los parámetros que rigen la adhesión son tan complicados, que no existe una teoría general en el futuro cercano que permita predecir la adhesión práctica. Para garantizar un mejor comportamiento de la adhesión en una situación dada, hay que seleccionar los parámetros significativos de la aplicación y evaluar mediante pruebas las propiedades tribológicas. Si el tipo de recubrimiento es el adecuado por su composición, entonces se deben ajustar las variables de los procesos que rigen la adhesión, a fin optimizar el comportamiento de la misma.

Los métodos generales que se utilizan para mejorar la adhesión se indican en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1. Métodos Generales para Mejorar la Adhesión.**

<b>Método</b>	<b>Mejora</b>
Limpieza de la superficie	Elimina la contaminación gruesa
Calentamiento en vacío	Elimina hidrocarburos ligeros y vapor de agua
Bombardeo reactivo	Elimina óxidos, produce mezclado de interface
Deposición a temperatura alta	Aumenta movilidad superficial
Deposición de intercapas metálicas (Cr, Ti)	Enlace mediante formación de óxido, aumento de la resistencia a la rotura.

**Evaluación de la Adhesión:** Tal como se indicó anteriormente, es un hecho que las relaciones entre los parámetros relacionados con la adhesión son tan complicados, que no existe en la actualidad una teoría general para predecir la adhesión práctica. El principal problema para comparar la adhesión de recubrimientos es que cualquier tipo de prueba de adhesión crea un conjunto único de esfuerzos inducidos y consecuentemente el uso de datos de una prueba para predecir la adhesión del recubrimiento en cualquier otra situación es muy difícil. En la actualidad existen más de 20 métodos los cuales han sido propuestos en la literatura para evaluar la adhesión de recubrimientos delgados, duros, depositados sobre sustratos. Algunos autores han separado los ensayos en dos grupos que se distinguen por el tipo de esfuerzo generado en la región de la interface, llamados ensayos de tensión y ensayos de corte. En la Tabla 1.2. se indican algunos ensayos según ésta clasificación.

**Tabla 1.2. Clasificación de Métodos para Evaluación de la Adhesión en Películas Delgadas.**

<b>Tipo de Esfuerzo en interface</b>	<b>Principio del Ensayo</b>	<b>Ensayos</b>
Tensión	Fuerza de tensión aplicada al recubrimiento por medio de: una pega, por aceleración o por onda de choque compresivo que viaja desde el sustrato al recubrimiento. La fuerza ejercida es perpendicular a la superficie	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tensión directa</li> <li>• Topple test</li> <li>• Aceleración: <i>Ultra centrífuga, Ultrasónico.</i></li> <li>• Onda de Choque: <i>impulso láser y otros</i></li> </ul>
Corte	Fuerza de corte aplicada mediante pega o inducida mediante un penetrador. La fuerza ejercida es paralela a la superficie.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cizallante directo</li> <li>• Cinta adhesiva</li> <li>• Rayado</li> </ul>

A pesar de la diversidad de métodos de ensayos, la mayoría de los investigadores concuerdan en indicar que la prueba de rayado es en gran escala el método de prueba más práctico. Comparado con otros métodos, la prueba de rayado es confiable, simple de utilizar, no se requiere de preparación especial de la muestra y es comúnmente utilizada para la evaluación cualitativa de la resistencia adhesiva o cohesiva de los recubrimientos delgados.

**Ensayo de Rayado (Scratch Adhesion Test):** La prueba de rayado fue originalmente propuesta por Heavens en 1950, quien utilizó una punta redonda de acero al cromo la cual fue desplazada sobre un recubrimiento [34].



*Benjamin y Weaver*, dieron bases cuantitativas al método a fin de probar la adhesión de recubrimientos blandos [35]. *Perry y Archer*, sugirieron unas pocas modificaciones para evaluar la adhesión de recubrimientos duros mediante la prueba de rayado e introdujeron esfuerzos en la interface recubrimiento-substrato [36]. Los esfuerzos fueron introducidos mediante la deformación de la superficie del recubrimiento utilizando la indentación producida por el movimiento de una punta de diamante de 0,1- 0,2 mm de radio y ángulo de cono de  $120^\circ$ . Sobre la punta se aplicó una carga la cual debía ser incrementada durante el movimiento para que la deformación ocasionara esfuerzos suficientemente elevados que originaran el fallo del recubrimiento.

Actualmente, el ensayo se realiza bajo el mismo principio pero con otros accesorios que facilitan su ejecución. La punta de diamante es desplazada sobre la superficie bajo la acción de una carga normal que puede incrementarse paso a paso o continuamente. Cualquier evento de falla que ocurra en el sistema recubrimiento-substrato es detectado por un detector de emisión acústica (EA) en forma de acelerómetro, el cual es montado encima de la punta de diamante (*diamond Stylus*) y las señales emitidas (en el rango 0-50 Hz o 0-200 Hz) durante el rayado son registradas por una unidad de control y almacenamiento de datos.

En la Figura 1.14 (a) se muestran las partes básicas del equipo utilizado para la prueba de rayado; mientras que la Figura 1.14 (b) muestra la dirección del movimiento de la plataforma y de las fuerzas actuantes en la prueba. En la Figura 1.14 (b) la plataforma se desplaza a medida que la carga normal ( $L$ ) se incrementa hasta que se alcanza un valor para el cual el recubrimiento llega a fallar.

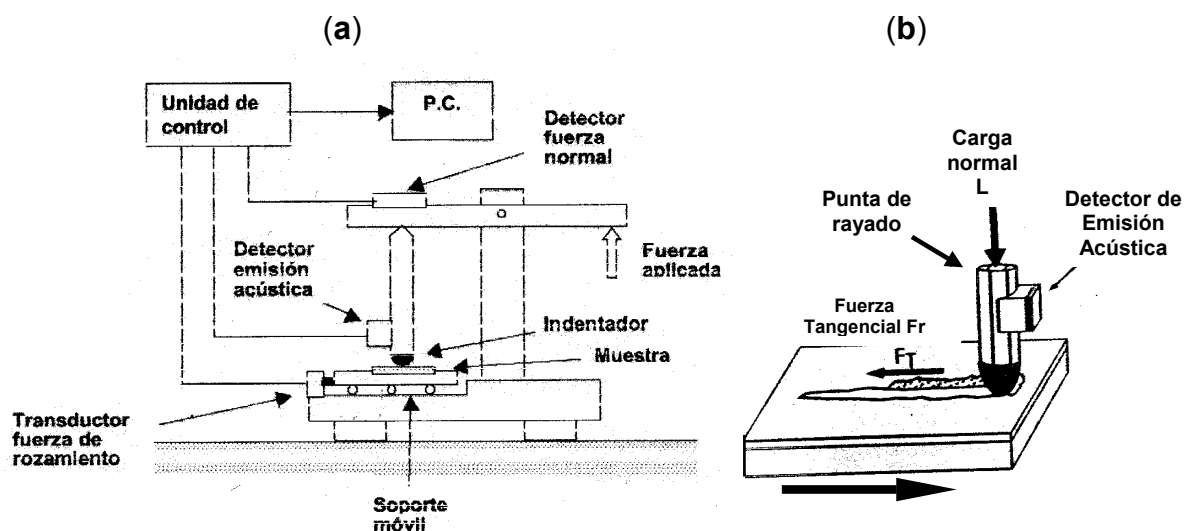
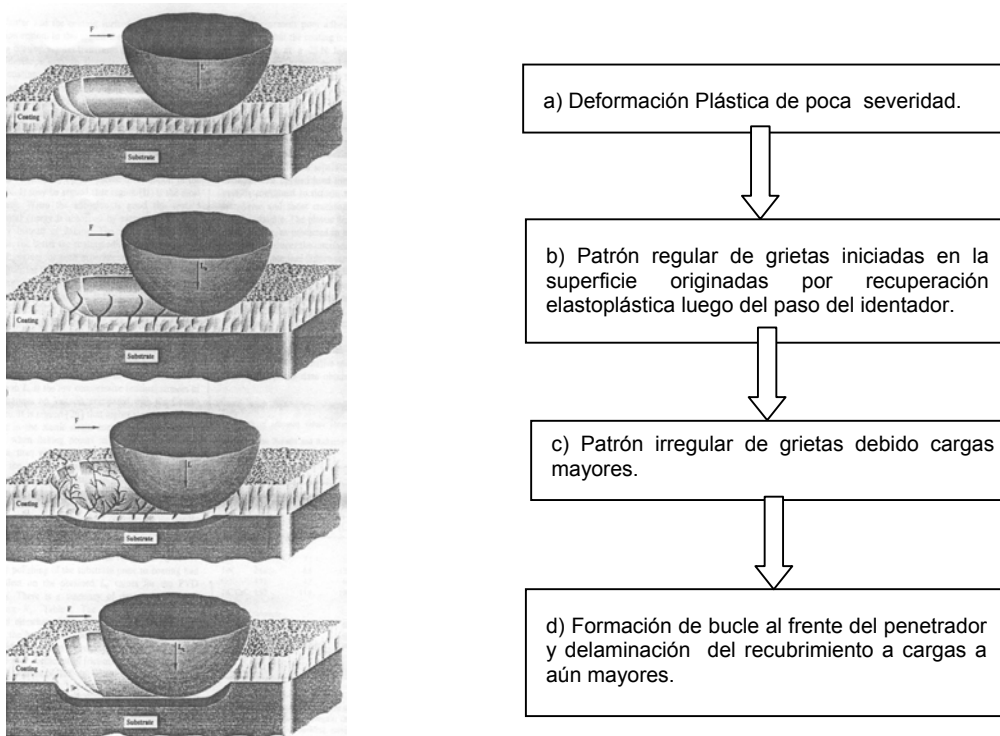


Fig.1.14 (a) Esquema de un equipo para evaluación de la adhesión mediante rayado, (b) dirección del movimiento y de las cargas aplicadas y las inducidas en la prueba de rayado.

Durante el movimiento se introducen esfuerzos compresivos en el frente del penetrador y esfuerzos de tensión detrás del mismo. Un esfuerzo de corte causado por la fricción entre el penetrador y el recubrimiento aparece en el área de contacto.

En la Figura 1.15 se muestran algunas características en la superficie de la huella grabada por paso del penetrador en la prueba de rayado

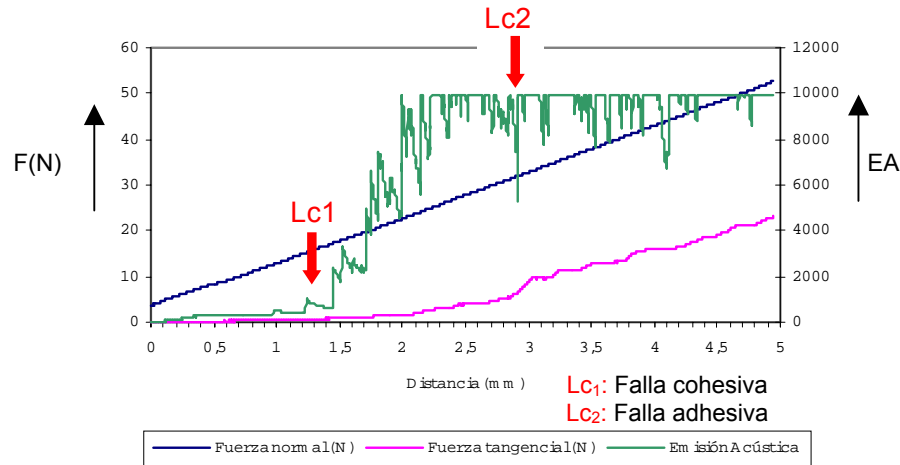


**Fig. 1.15 Características generales de la raya en diferentes etapas de la prueba de rayado.**

A bajas cargas críticas ( $Lc_1$ ), las fallas que se forman debajo de la punta de diamante son ocasionadas por los esfuerzos tensiles del recubrimiento originados por las fuerzas tangenciales de fricción. La superficie rayada adquiere características diferentes que son dependientes del estado de esfuerzo al cual es sometido el recubrimiento a medida que avanza el ensayo.

Las señales acústicas, la carga normal aplicada, la fuerza tangencial generada y la distancia de prueba o longitud de raya, son evaluadas y graficadas como en la Figura 1.16. La carga compresiva a la cual ocurre la falla es evaluada a partir de los aumentos repentinos de la señal de emisión acústica y confirmada ésta, mediante el examen microscópico de la huella de rayado. Cuando ocurre la falla de adhesión ( $Lc_2$ ), la señal acústica puede incrementarse súbitamente o paulatinamente como función de

la carga. La distancia a la cual ocurre éste evento puede encontrarse directamente en la gráfica y ello puede ser verificado directamente sobre la muestra mediante la inspección microscópica (MO y/o MEB).



**Fig. 1.16 Gráfica típica de los resultados del ensayo de rayado.**

*Hinterman* [37], fue uno de los primeros investigadores en encontrar una buena correlación entre la señal acústica y la observación microscópica del inicio de falla. Reportó que la dispersión en los resultados en repetidas determinaciones de la carga crítica sobre la misma muestra es generalmente inferior al 10%.

**Teoría y Modelado de la Prueba de Rayado:** La prueba de rayado implica deformación del material en forma elástica y plástica hasta que la película es separada del sustrato. El uso de la carga normal crítica como una medida semicuantitativa de la adhesión, es solo apropiado para comparación entre sistemas de recubrimientos donde los materiales de los sistemas son muy parecidos. Bajo estas circunstancias, la prueba de rayado es ampliamente utilizada para el monitoreo rutinario de la adhesión en los procesos de recubrimiento. Sin embargo, cuando los materiales del recubrimiento y del sustrato en diferentes sistemas son diferentes, la comparación de la adhesión entre recubrimiento y sustrato para estos sistemas no pueden obtenerse por simple comparación de las cargas críticas normales ya que los resultados van a depender de factores tales como el coeficiente de fricción entre la punta de diamante y el recubrimiento, las propiedades mecánicas del recubrimiento y sustrato, así como del espesor del recubrimiento. Estos parámetros generan estados de esfuerzos particulares en el recubrimiento de cada sistema. [38].

Muchos intentos han sido realizados para modelar la resistencia de la adhesión, el trabajo de adhesión y los esfuerzos inducidos por el penetrador en la prueba de rayado [38-42]. En cuanto a los esfuerzos inducidos por el penetrador, la mayoría de los modelos consideran solo la presión media ejercida por el penetrador en el sistema recubrimiento – sustrato en vez de los esfuerzos en el recubrimiento.

En la actualidad no son posibles los cálculos precisos para evaluar los esfuerzos introducidos en el recubrimiento por el penetrador en la prueba de rayado. Sin embargo, se han logrado muy buenas estimaciones al asumir que los esfuerzos totales inducidos por un penetrador en movimiento, son función de la superposición de las tensiones inducidas por indentaciones cuasi-estáticas, los esfuerzos residuales derivados del procesamiento y por la tracción tangencial del penetrador en movimiento.

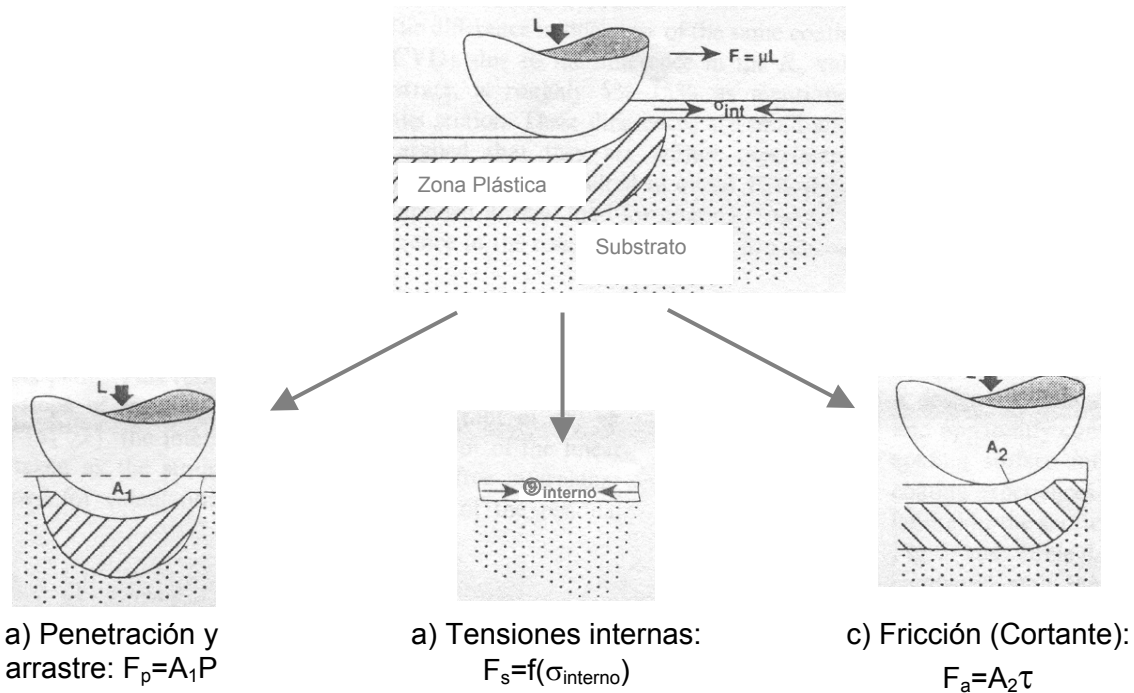
El comportamiento en la remoción del recubrimiento ha sido examinado utilizando la aproximación del balance energético de Griffith para relacionar la disipación de energía de deformación con la energía superficial requerida para formación de grietas en la interface recubrimiento sustrato. La aproximación de Griffith se basa en la suposición de que el recubrimiento se despegue desde el sustrato para minimizar su energía elástica almacenada [39]. El esfuerzo compresivo ( $\sigma$ ) responsable del despegue del recubrimiento puede ser relacionado al trabajo de adhesión ( $W$ ) mediante la ecuación (1).

$$W = \frac{1}{2} t \frac{\sigma^2}{E_c} \quad (1)$$

Donde  $t$  es el espesor y  $E_c$  es el Módulo de Young del recubrimiento.

*Burnett y Rickerby* [40-41], identificaron tres componentes en el esfuerzo responsable de la falla en el recubrimiento. Dichas componentes son el resultado de la contribución compleja de las cargas aplicadas y del deslizamiento del indentador de diamante.

La Figura 1.17 muestra los esfuerzos aplicados e inducidos durante la prueba de rayado.



**Fig. 1.17. Contribuciones al despegue de la capa de recubrimiento en la prueba de rayado según modelo de Burnett y Rickerby.**

En la prueba se suman tres contribuciones o términos de esfuerzos:

- 1) Una tensión normal de indentación que actúa como se señala en la Figura 1.17(a) y constituye el término de tensión de indentación y arrastre mediante compresión elasto-plástica (ploughing):

$$\sigma_p = \frac{F_p}{A_i} \quad (2)$$

- 2) Tensiones internas del recubrimiento que actúan como se señala en la Figura 1.17(b). Estas son tensiones residuales normalmente originadas durante el procesamiento y servicio:

$$\sigma_{\text{internos}} = f(F_s) \quad (3)$$

- 3) Esfuerzo tangencial o cortante que constituye el término relacionado con la fricción entre el penetrador y el recubrimiento. Su punto de acción es señalado en la Figura 1.17(c).

$$\tau = \frac{F_a}{A_2} \quad (4)$$

El esfuerzo total responsable de las fallas en los recubrimientos consiste de los esfuerzos residuales que permanecen en el recubrimiento, y de los esfuerzos inducidos por el penetrador o punta. Los esfuerzos

residuales pueden ser evaluados mediante ciertas técnicas tales como difracción de rayos X. La contribución de cada uno de éstos esfuerzos es expresada en términos de sus efectos sobre la fuerza total de fricción ( $F$ ), tal como se indicó en la representación esquemática de la Figura 1.17.

$$F = F_p + F_s + F_a \quad (5)$$

Usualmente la profundidad de penetración de la punta de diamante es varias veces mayor que el espesor del recubrimiento, esto a fin de ocasionar la separación recubrimiento–substrato. Esto significa que una alta proporción de la carga normal y tangencial evaluada en el ensayo es utilizada para deformar tanto el recubrimiento como el substrato. Pero la fuerza total de fricción  $F$ , se debe mayormente al esfuerzo de indentación ( $\sigma_p$ ) y al esfuerzo cortante (de fricción o tangencial) ( $\tau$ ). De ésta forma al ignorar las tensiones internas, al despejar y sustituir las expresiones (1) y (3) en (5) se obtiene:

$$F = A_1\sigma_p + A_2\tau \quad (6)$$

Donde  $A_1$  y  $A_2$  son respectivamente las áreas de sección transversal de la huella y de contacto. El área de contacto  $A_2$  se asume que es muchísimo mayor que  $A_1$ , de manera que éste modelo predice que el esfuerzo cortante es pequeño en comparación con el esfuerzo de indentación, y en concordancia con esto, el esfuerzo de indentación contribuye en mayor proporción en la remoción del recubrimiento:

$$F = F_p = A_1\sigma_p \quad (7)$$

Al asumir que para el penetrador en movimiento, la carga es soportada sobre solo la mitad del frente del área de contacto, se tiene:

$$\sigma_p = \frac{2F}{A_1} \quad (8)$$

Igualando las ecuaciones (8) y (1) y suponiendo  $F = L_c$  (fuerza fricción igual a la carga normal crítica), se obtiene la expresión final de éste modelo:

$$L_c = \frac{\pi d_c^2}{8} \left[ \frac{2EW}{t} \right]^{1/2} \quad (9)$$

Donde  $d_c$  es el ancho de huella y diámetro del área de contacto,  $t$  es el espesor del recubrimiento y  $E$  es el Módulo de Young del recubrimiento.

*Bull, et al.* [42] consideraron un análisis similar al realizado en el modelo anterior, donde la fuerza de fricción ( $F$ ) es la suma lineal de todas las componentes debido a las fuerzas inducidas por el penetrador

( $F_p$ ) la interna o residual ( $F_s$ ) y la fuerza de adhesión ( $F_a$ ). Los términos de la razón de Poisson ( $\nu$ ) y el coeficiente de fricción ( $\mu_c$ ) fueron introducidos en la ecu. (9) de Burnett y Rickerby y obtuvieron una nueva ecuación:

$$L_c = \frac{A_1}{\nu\mu_c} \left[ \frac{2EW}{t} \right]^{1/2} \quad (10)$$

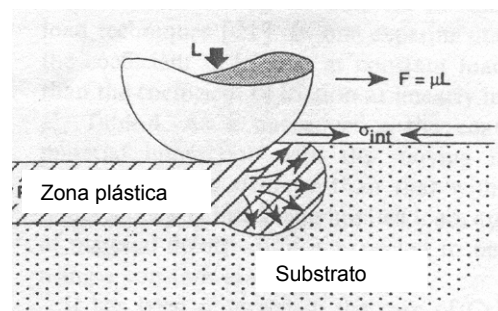
Se argumenta con éste nuevo modelo, que el despegue o delaminación del recubrimiento desde el substrato ocurre cuando los esfuerzos compresivos en la interface introducen esfuerzos tensiles normales a la interface debido al efecto Poisson.  $A_1$  es la sección de área transversal y se ha sugerido que la misma puede ser obtenida mediante la siguiente ecuación:

$$A_1 = R^2 \operatorname{sen}^{-1} \left( \frac{d}{2R} \right) - \frac{d}{2} \left\{ R^2 - \left( \frac{d}{2} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (11)$$

Donde  $R$  es el radio del indentador o punta y  $d$  es el ancho de la huella.

En éste modelo se asume que los esfuerzos cortantes no tienen un efecto significativo sobre el despegue. Es solo el esfuerzo compresivo en la interface o el esfuerzo tensil normal a la interface lo que ocasiona el despegue.

Recientemente, *F. Attar* y *T. Johannesson* [38] sugirieron una extensión (al modelo de *Burnett* y *Rickerby*) para el caso donde exista una combinación de esfuerzo cortante y tensil en la interface recubrimiento–substrato delante del indentador, y también para cuando pueda ocurrir deformación plástica en el recubrimiento de la misma manera que ocurre en el substrato. La Figura 1.18 muestra el principio del mecanismo propuesto.



**Fig.1.18 Falla interfacial por rompimiento del recubrimiento al frente del penetrador (según modelo sugerido por F. Attar y T. Johannesson)**

A partir de éste modelo se estima que el mecanismo de falla es diferente del esperado en el modelo de *Burnett y Rickerby*. En el mismo, la a falla ocurre delante del penetrador pero el recubrimiento es comprimido durante el desplazamiento.

La falla interfacial que ocurre al frente del penetrador se presenta por despegue y astillamiento simultáneo. El modelo considera que para la formación de grieta en el recubrimiento que se encuentra al frente del indentador cuando ocurre la carga crítica, el área sobre la cual actúa la fuerza de fricción es la sección transversal del recubrimiento:

$$A_1 = td \quad (12)$$

El esfuerzo responsable de la remoción del recubrimiento cuando se obtiene la carga crítica, es el esfuerzo tensil normal a la interface y viene dado por:

$$\sigma = \frac{\nu F}{A_1} = \frac{\nu \mu L}{td} \quad (13)$$

Donde F es la fuerza fricción tal como se indica en la fig.1.18.

Si se igualan las ecuaciones (13) y (1) se tiene:

$$L_c = \frac{dc}{\nu \mu_c} (2tEW)^{1/2} \quad (14)$$

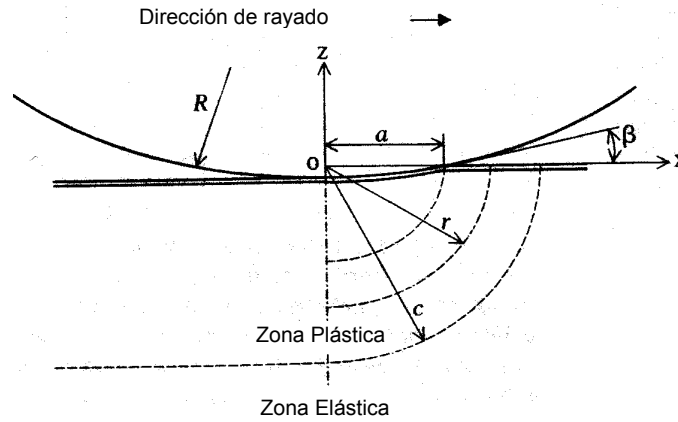
Esta expresión muestra una proporcionalidad directa entre la carga normal crítica y el espesor del recubrimiento, lo cual ha sido observado experimentalmente [39-43] y también muestra la importancia de la razón de Poisson y del coeficiente de fricción entre indentador y recubrimiento [38].

*Y. Xie y H.M. Hawthorne* [44] desarrollaron un modelo para calcular la distribución del esfuerzo compresivo inducido por el penetrador durante la prueba de rayado de un recubrimiento delgado duro depositado sobre un substrato de poca dureza. Se utilizó el modelo de una cavidad hemi-esférica para calcular el campo de deformación en el substrato. En el modelo se consideró que la superficie de contacto del penetrador encaja en una porción hemi-esférica de radio  $a$ , tal como se muestra en la Figura 1.19.

De dicho modelo se derivó una expresión sencilla, útil para estimar el esfuerzo compresivo promedio al frente del penetrador en la prueba de rayado. La ecuación incluye los efectos de las propiedades de



los materiales del recubrimiento y del substrato, la geometría del penetrador y la carga normal, sobre el esfuerzo compresivo promedio.



**Fig.1.19 Modelo de cavidad elasto-plástica ocasionada por una esfera de dureza mayor a la de un recubrimiento duro depositado sobre un substrato blando.**

Entre otros aspectos y derivaciones se asume que cuando la deformación es dominada por el substrato, la mayor parte de la carga es soportada en la mitad delantera del penetrador y la huella es bastante profunda. El radio de contacto  $a$  puede ser medido directamente desde la huella pero en éste caso,  $a$  también puede ser determinada a partir de la carga normal  $P$  y de la dureza del substrato  $H$  mediante la relación  $P \approx 0,5\pi a^2 H$  y se obtiene una relación de fácil aplicación:

$$\sigma_{sm} = \frac{0,15}{R} \left( \frac{PH_f}{H} \right)^{0,5} E_f^{0,3} E^{0,2} \quad (15)$$

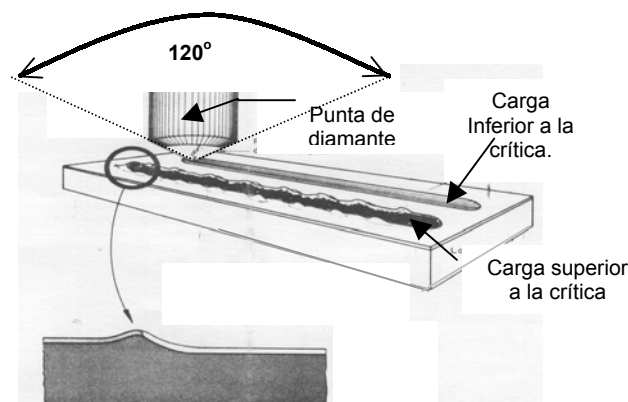
Donde:  $\sigma_{sm}$  es el esfuerzo compresivo promedio,  $R$  es el radio del penetrador,  $E_f$ ,  $E$  y  $H_f$ ,  $H$  son respectivamente los módulos de Young y durezas del recubrimiento y del substrato.

La ecuación anterior puede ser de utilidad para la evaluación de la adhesión entre recubrimiento y substrato de diferentes sistemas de recubrimiento. Estos deben poseer espesor de recubrimiento y modo de falla similar. Además, el ensayo debe realizarse utilizando la misma geometría del penetrador.

**Modos de Fallas en la prueba de Rayado:** Las diferentes técnicas de pruebas, determinan el tipo de carga a aplicarse en un determinado ensayo, mientras que la dureza, el espesor, los esfuerzos residuales así como la adhesión interfacial determinan las propiedades elásticas y plásticas del recubrimiento. La apariencia de los diferentes patrones de deformación y grietas en la superficie del recubrimiento es el

resultado de la interacción del procedimiento de ensayo y de la deformación elasto-plástica en el sistema recubrimiento-substrato.

La técnica de rayado puede solo proveer valores experimentales de las cargas actuantes en la prueba. La extensión y forma de las zonas de deformación plástica que contribuyen a la separación de los materiales no es evaluada mediante la técnica del rayado. Sin embargo, el estudio post-facto de la apariencia de la superficie rayada ha servido para identificar los posibles mecanismos de deformación y fractura que se pudieran presentar en alguna aplicación de un recubrimiento dado. En la Figura 1.20 se indica que en una observación primaria de las características de la huella de rayado se puede establecer que por debajo de la carga crítica la superficie de la raya se presenta lisa y sin interrupciones, y por encima de ésta se pueden encontrar diferentes patrones de deformación elasto-plástica y de grietas que definen un rango de diferentes modos de fallas activos [1].



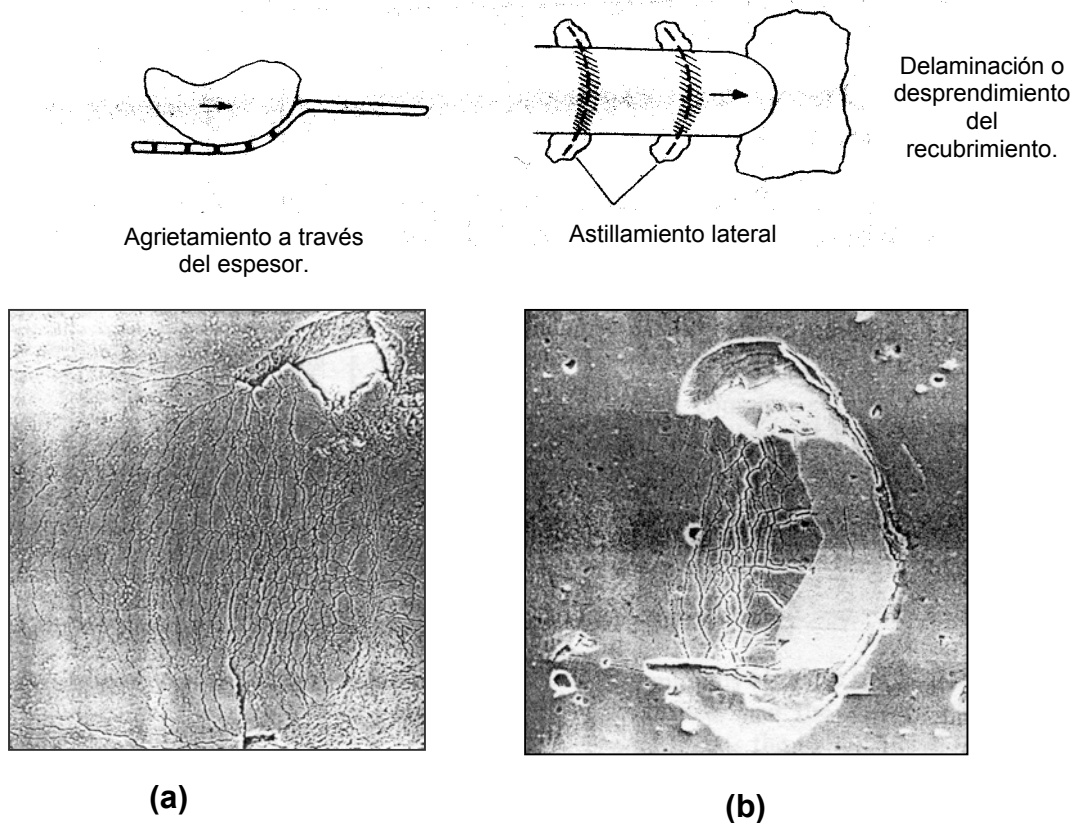
**Fig.1.20 Representación esquemática de la punta de diamante y de la apariencia general de la raya obtenida por debajo y por encima de la carga crítica durante la prueba de rayado.**

En la prueba de rayado el mecanismo o modo de remoción de la película refleja la resistencia de la adhesión. Los tipos más importantes de fallas están representados por formación de grietas, bien dentro del recubrimiento (plano de grieta perpendicular a la superficie o falla cohesiva) o a lo largo de la interface entre el recubrimiento y el sustrato (falla adhesiva). Muchos autores clasifican los modos de falla encontrados en las pruebas de rayado en recubrimientos duros, en tres categorías:

- Grietas a través del espesor (through-thickness cracking): Incluyen agrietamiento tensil detrás del penetrador, agrietamiento de conformación cuando el recubrimiento se dobla con el paso del penetrador y agrietamiento Hertziano.
- Delaminación (spallation): Incluye despegue por compresión y levantamiento en forma de onda o bucle (buckling) del recubrimiento en la parte delantera del penetrador, o despegue inducido por recuperación elástica detrás del penetrador.

- Astillamiento en el recubrimiento (chipping): Es parecido al agrietamiento lateral que ocurre en las cerámicas.

En la Figura siguiente se muestra esquemáticamente y en fotografías los patrones representativos de las categorías descritas.

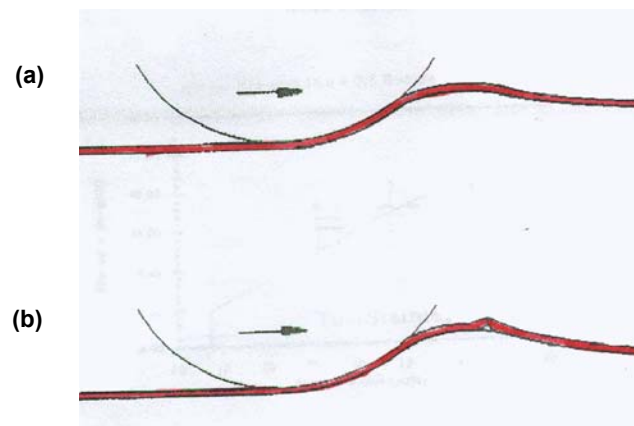


**Fig. 1.21 Patrón esquemático y aspecto de fallas típicas en las pruebas de rayado de recubrimientos duros. (a) agrietamiento cohesivo, (b) agrietamiento adhesivo.**

A pesar de la clasificación anterior, Bull [45] indica que las fallas relacionadas con la adhesión y que constituyen la base de la prueba de rayado son básicamente: *el ondulado (buckling)* y *el despegue o delaminación (spallation)*.

El ondulado (buckling): Es el modo más común en los recubrimientos delgados ( $<10 \mu\text{m}$ ), los cuales tienen la capacidad de pandearse o doblarse en respuesta a los esfuerzos aplicados. La falla ocurre en reacción al esfuerzo compresivo generado al frente del penetrador en movimiento. Las regiones localizadas que contienen defectos interfaciales permiten que el recubrimiento se pandee y doble en respuesta a los esfuerzos y ondulaciones individuales que se extienden lateralmente mediante la propagación de una grieta interfacial. El despegue ocurre cuando se generan grietas a través del recubrimiento en regiones de altas tensiones dentro del

recubrimiento. Una vez que ocurre el pandeo, el penetrador pasa sobre la región de falla presionando el recubrimiento contra la superficie de la huella de rayado formada en el sustrato. En éste punto, la remoción del recubrimiento puede acentuarse o la falla puede desaparecer completamente dependiendo de su tamaño y de la tenacidad del recubrimiento. La Figura siguiente muestra las etapas de este mecanismo.



**Fig.1.22 Etapas en el mecanismo de falla por ondulación o pandeo. (a) Apilamiento al frente del penetrador ocasionado por esfuerzos compresivos al frente del penetrador (b) Pandeo u ondulado y fractura del recubrimiento.**

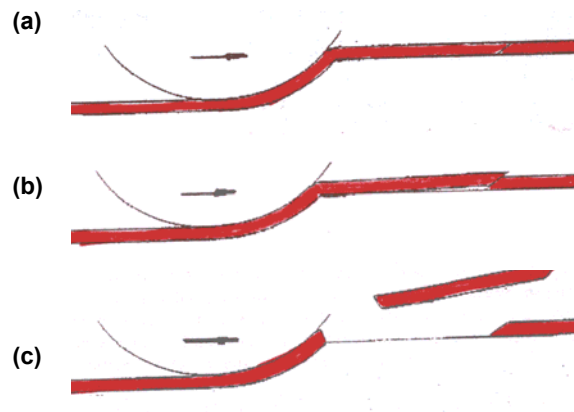
Típicamente las fallas del tipo descrito presentan las siguientes características:

- Aparecen como grietas curvadas que se extienden mas allá de los bordes de la huella de rayado.
- Normalmente son delineadas por una fragmentación considerable del recubrimiento.
- Presentan su plano principal de agrietamiento en forma perpendicular a la interface recubrimiento – sustrato.
- El tamaño de la onda de doblado es generalmente menor o igual a la extensión del apilamiento ocasionado por la deformación plástica.

A medida que la dureza del sustrato aumenta, se reduce la porción de apilamiento al frente del penetrador y se limitan los esfuerzos inducidos por la deformación en el recubrimiento. A mayores cargas normales es necesario desarrollar esfuerzos y deformaciones equivalentes y de ésta manera la carga crítica se incrementa [45].

El despegue o delaminación (spallation): Para recubrimientos gruesos ( $>10 \mu\text{m}$ ), donde el pandeo es menos común, el modo de falla descrito anteriormente no se observa. De hecho el

recubrimiento suprime la formación de una región estrecha de apilamiento y los esfuerzos al frente del penetrador son menos complejos. En éste caso, la falla adhesiva ocurre mediante un mecanismo diferente. Al inicio, la compresión origina fractura del recubrimiento a través del espesor a una cierta distancia del frente del penetrador como en la Figura 1.23 (a).


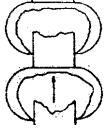

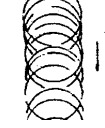
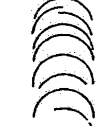






**Fig.1.23 Etapas en el mecanismo de falla por despegue tipo cuña. (a) Formación de grieta a cierta distancia del penetrador, (b) agrietamiento interfacial, (c) agrietamiento y levantamiento del recubrimiento.**

Las fracturas se propagan a la superficie e interface y generalmente tienen lados inclinados cuya apariencia es semejante a una cuña. El continuo avance del penetrador dirige el recubrimiento hacia arriba ocasionando que la grieta interfacial se propague, como en la Figura 1.23 (b). A medida que la extensión de la falla se incrementa, la cuña de recubrimiento se levanta desde el sustrato creando esfuerzos de corte dentro del mismo, como en la Figura 1.23(c).

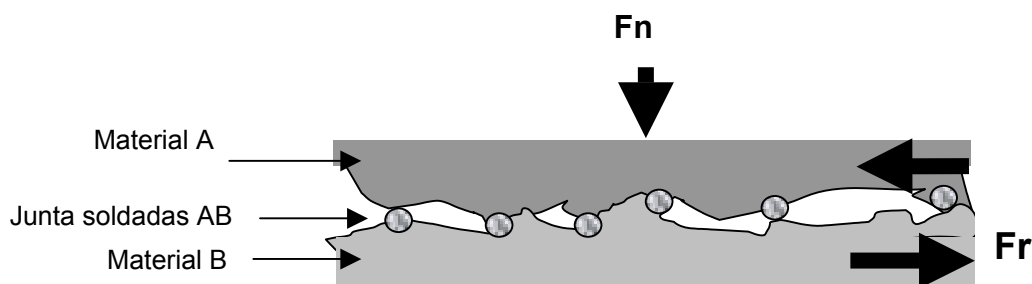
Debido a que el campo de esfuerzos generados en el sistema recubrimiento–sustrato es muy complejo, en la práctica se pueden activar todos los modos de fallas antes mencionados y se generan diferentes patrones los cuales han sido clasificados según las características de ductilidad/fragilidad de los materiales del sistema, de la calidad de la adhesión, ubicación y morfología de la falla, así como por la naturaleza de las tensiones que originan las fallas. La Tabla 1.3 indica algunos de los aspectos relevantes de éstas clasificaciones.

**Tabla 1.3. Características y Origen de las fallas en el Ensayo de Rayado**

Modo de Falla	Condiciones del Sistema	Características de la falla	Origen o causa de la falla	Apariencia
Frágil	<p>Alto nivel de esfuerzos residuales</p> <p>Adhesión pobre y menor ocurrencia cuando la adhesión es buena.</p> <p>Recu. Frágil / Subs.frágil Recu. Frágil / subs. dúctil</p> <p>Recubrimiento grueso y en menor proporción en recubrimientos delgados.</p>	a) Grieta interfacial con propagación lateral fuera del trazo de la huella	Liberación de energía elástica almacenada.	
		b) Grietas semicirculares con propagación y astillamiento lateral	Desprendimiento compresivos delante del penetrador.	
		c) Grietas y astillamiento lateral a través del espesor del recubrimiento	Recuperación elástica del recubrimiento y sustrato	
		d) Anillos Hertzianos	Esfuerzos tensiles radiales	
		e) Grietas anulares de menor curvatura que en d).	Esfuerzos tensiles	
Dúctil	<p>Bajo nivel de tensiones residuales</p> <p>Adhesión buena o pobre</p> <p>Recu. Frágil / subs. ductil Recu. ductil / subs. ductile</p> <p>Recubrimientos delgados</p>	Grieta interfacial confinada en el interior de la huella	Desprendimiento compresivo al frente del penetrador por adhesión pobre.	
		Propagación de bucles al frente del penetrador	Deformación plástica y levantamiento (buckling)	
		Agrietamiento conformal	Doblado y agrietamiento al frente del penetrador	
		Similar a c) pero curvatura menor .	Agrietamiento tensil	

### 1.3.3) Fricción y Desgaste

**Fricción:** El rozamiento o fricción depende de la naturaleza de las áreas reales de contacto entre las superficies. Estas áreas son función de la distribución, talla y forma de las asperezas superficiales. *Bowden y Tabor* [46,47], indicaron de acuerdo a la teoría de adhesión de la fricción, que la fuerza friccional entre dos superficies en contacto deslizante, rotación o en rozamiento, surge de dos fuentes como se indica en la Figura 1.24. La primera es la fuerza cortante ( $F_r$ ) que es necesaria para hacer fallar las microsoldaduras o juntas metálicas formadas entre asperezas de dos superficies en contacto, esta es equivalente a la fuerza lateral requerida para deslizar un cuerpo sobre otro bajo ciertas condiciones. La segunda, es la fuerza necesaria para penetrar o hundir las asperezas del metal más duro hacia el metal más blando, esta corresponde a la fuerza normal aplicada ( $F_n$ ) sobre la superficie y es lo suficientemente alta como para ocasionar deformación plástica y soldadura por presión si las superficies no están lubricadas.



**Fig. 1.24 Superficies en contacto deslizante**

A partir de éstas dos fuerzas se ha definido la Ley de fricción de Coulomb que establece “*La fuerza friccional  $F_r$  es proporcional a la carga  $F_n$  aplicada a las superficies*”, según ésta ley se define el coeficiente de fricción de Coulomb ( $\mu$ ) de la siguiente manera:

$$\mu = \frac{F_r}{F_n} = \frac{F_r/A}{F_n/A} = \frac{\tau_i}{p_i} \quad (16)$$

Donde:  $\tau_i$  es la resistencia tangencial o cortante en la interface y  $p_i$  es la presión normal en la interface.

Aún cuando la superficie de contacto esta limitada a los puntos de mayor altura o asperezas de la superficie, el área  $A$  se toma normalmente como el área total o área de contacto. Para poder disminuir la fricción entre las dos superficies, el área real de contacto entre las asperezas  $A$ , y la resistencia tangencial  $\tau_t$ , o ambas, debe ser pequeña. Esto implica que los materiales tribológicos de alta dureza y baja resistencia al corte serían los más adecuados como lubricantes. Sin embargo, esto no es posible en la práctica ya que los materiales de más alta dureza, son también los de mayor resistencia cortante.

***Factores que Afectan el Coeficiente de Fricción:*** Las películas delgadas de recubrimiento deben estar muy bien adheridas al sustrato para poder controlar la fricción. Sin embargo, la magnitud de la disminución de la fricción depende primeramente del espesor de la película, la rugosidad superficial, el grado de deformación localizada, propiedades mecánicas de la película y del sustrato, y de la técnica de deposición [47].

Otros factores que pueden afectar el coeficiente de fricción son los fenómenos fisicoquímicos tales como la oxidación y difusión bajo ciertas condiciones de deslizamiento [48-49]. Cuando un metal es expuesto al aire, de inmediato absorbe y se cubre con moléculas de oxígeno y vapor de agua. Con los metales nobles estas películas superficiales pueden ser de uno o dos átomos de espesor, pero con metales reactivos las reacciones químicas resultan en la formación de películas de óxidos metálicos. La velocidad de crecimiento de éstas películas puede ser influenciada por la orientación cristalográfica y por el material ubicado inmediatamente debajo de las mismas, pero el factor más importante en la velocidad de formación, es la temperatura. Los óxidos con crecimiento lento a bajas temperaturas son relativamente suaves y las superficies se observan con poca modificación de su topografía original; pero a alta temperatura, la velocidad de crecimiento se incrementa, las películas de óxidos crecen a partir de núcleos superficiales y forman cristales que confieren a la superficie una topografía mucho más rugosa.

En el caso de las superficies de hierro y de aceros de baja aleación, la capa de óxido puede consistir de una mezcla de varios posibles óxidos de hierro, a saber:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , y  $\text{FeO}$ . Con otros metales la capa de óxido puede quedar constituida de dos o más películas distintas; por ejemplo, en el caso de los aceros inoxidable se puede obtener una mezcla de óxidos de hierro y cromo pero es el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  quien provee la resistencia a la corrosión.



En muchos casos, los óxidos pasivan la superficie y no ocurren reacciones químicas posteriores a su formación, pero en otros, el óxido posee una textura tan abierta que permite la difusión continua de oxígeno hacia el metal reactivo que se encuentra inmediatamente debajo de la película: el óxido de hierro es un ejemplo típico de éste comportamiento. Los recubrimientos porosos y no porosos depositados sobre hierro y sus aleaciones pueden presentar un comportamiento similar cuando la película de recubrimiento es expuesta a desgaste en presencia de aire a altas temperaturas y el comportamiento de la fricción dependerá de las características de los materiales en contacto y de las características de los óxidos que se formen entre las dos superficies.

Los recubrimientos depositados mediante Deposición Iónica asistida por Magnetrones poseen coeficientes de fricción bajos, en comparación con los recubrimientos depositados por otros métodos. El bajo coeficiente de fricción es atribuido al pequeño tamaño y forma de los cristales y a la notable mejora que se consigue en cuanto a la adhesión de los recubrimientos depositados mediante este tipo de técnica. También ha sido observado que los recubrimientos metálicos y cerámicos realizados mediante deposición iónica, generalmente muestran un mayor incremento gradual del coeficiente de fricción una vez que el recubrimiento ha sido desgastado totalmente y como resultado, no se obtiene una falla catastrófica o abrupta en éste tipo de recubrimiento. Este comportamiento puede ser explicado en términos de la excelente adhesión, uniformidad y de la modulación en composición que se puede obtener a través de la interface recubrimiento - sustrato.

**Desgaste:** El desgaste es la eliminación de material de una o dos superficies como consecuencia del rozamiento o movimiento tangencial de una de las superficies con respecto a la otra [50]. El proceso tribológico en superficies que se encuentran en contacto con movimiento relativo es muy complejo e involucra simultáneamente fricción, desgaste y mecanismos de deformación a diferentes niveles de escala. Se puede obtener cualquiera tasa de desgaste controlando a escala nano, micro y macro, las variables del sistema, y por estas razones entre otras, *Bayer* [51], considera que el desgaste no es una propiedad de un material, sino que es la respuesta de un sistema.

Muchas leyes empíricas han sido establecidas por varios investigadores en relación al desgaste de superficies que se encuentran en rozamiento. La característica que ha sido reseñada con mayor relevancia ha sido la pérdida volumétrica en conjunto con la textura superficial producida por el desgaste, consistente de surcos paralelos formados por el contacto y la deformación plástica. Las leyes

empíricas que han sido formuladas en relación con el desgaste pueden enunciarse de manera general como sigue:

- 1) El desgaste es proporcional a la carga.
- 2) El desgaste es proporcional a la distancia de deslizamiento.
- 3) El desgaste es inversamente proporcional a la dureza del material que se desgasta.

Estas leyes representan de manera razonable los resultados experimentales obtenidos en múltiples investigaciones que han propuesto modelos de desgaste adhesivo y abrasivo [52].

***Mecanismos de Desgaste:*** Durante el proceso de Desgaste se pueden activar diferentes mecanismos de remoción de material y en función de ello el desgaste puede ser clasificado como adhesivo, abrasivo y corrosivo, pero también puede ocurrir fatiga por contacto y desgaste por disolución química o degradación [53].

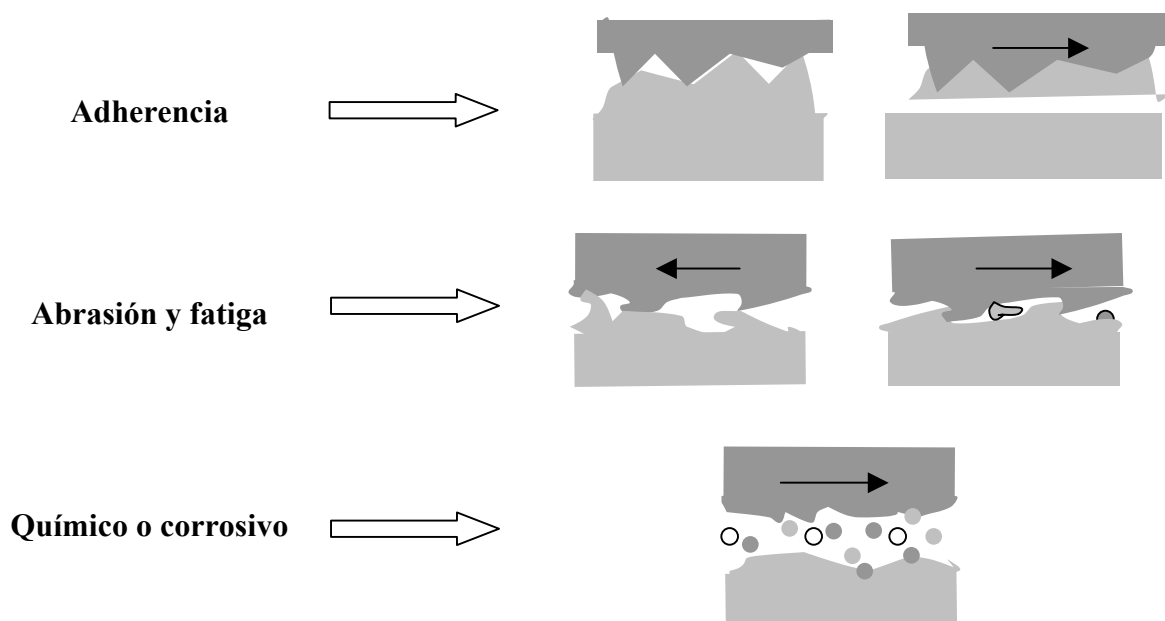
El desgaste adhesivo puede ocurrir en el conformado de metales donde la película de lubricante no es suficiente como para prevenir la adhesión entre la herramienta y la pieza de trabajo [54]. En sistemas recubiertos este tipo de desgaste es el resultado de contactos deslizantes entre la superficie recubierta y otra superficie que interactúa como contraparte. La interacción entre las superficies ocasiona deformaciones plásticas intrínsecas y cizallantes que conllevan a corte o fractura del material del recubrimiento. Si ocurre adhesión, el resultado es el rayado de la superficie menos resistente y el proceso de deformación posterior se hace inestable. Para evitar la adhesión se requiere de una baja fricción combinada con alta dureza en caliente y baja solubilidad de los materiales en contacto [3].

El desgaste abrasivo es el que ocurre por ejemplo, en el corte de metales donde los debris o pequeñas virutas con alta dureza pueden ocasionar abrasión en las herramientas de acero [55]. La resistencia contra el desgaste abrasivo requiere que el material del recubrimiento posea una dureza suficiente, preferiblemente mayor a la dureza de la contraparte en contacto. El desgaste abrasivo implica un ataque localizado y acumulativo ocasionado por asperezas y partículas desprendidas de algunas de las partes en contacto o procedentes de alguna fuente externa al par en contacto.

La fatiga superficial ocurre cuando dos superficies que se encuentran en condición de rozamiento no presentan abrasión ni adhesión. En éste caso, las asperezas se deslizan una en contra de la otra ocasionando que una o ambas asperezas se deformen plásticamente y luego de un número crítico de contactos una de las asperezas fallaría debido a fatiga formando una partícula de desgaste [56].

El desgaste corrosivo ocurre cuando el contacto deslizante ocurre en un ambiente corrosivo, el rozamiento ocasiona la remoción de los productos de corrosión que se encuentran pobremente adheridos a las superficies y esto permite que el proceso corrosivo ocurra reiteradamente [50].

El desgaste gradual ocurre por una combinación de uno o más de éstos mecanismos. La degradación química y la disolución son controladas por la solubilidad y la reactividad de los materiales en contacto, así como por la facilidad de reacción química de éstos materiales con el medio de lubricación o atmósfera circundante. La Figura 1.25 muestra esquemáticamente los diferentes mecanismos de desgaste previamente descritos.

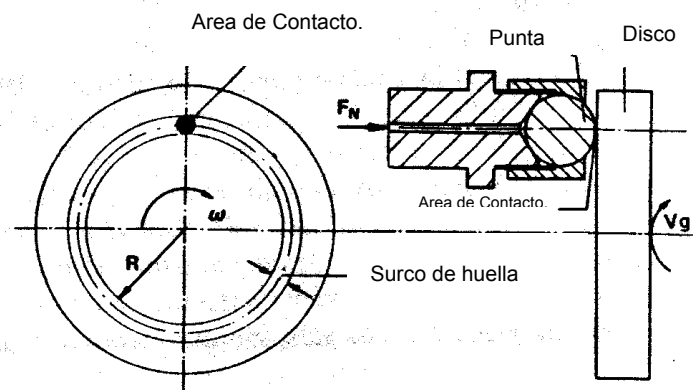


**Fig. 1.25 Diferentes mecanismos de desgaste en superficies que se encuentran en contacto y movimiento.**

**Evaluación del Desgaste:** En el campo de investigación de los fenómenos de fricción y desgaste se hacen grandes esfuerzos para diseñar ensayos que prueben la resistencia al desgaste de los materiales. El problema es difícil y todavía no se ha resuelto porque los valores numéricos obtenidos en los

ensayos no son comparables, ya que no dependen únicamente del material ensayado, sino también de las condiciones externas (ambiente, estructura del tribosistema, carga velocidad, etc.). En los ensayos de desgaste se obtiene información sobre el comportamiento del material, pero en los sistemas recubiertos con películas delgadas la información puede ser muy imprecisa por cuanto es difícil determinar si el desgaste proviene totalmente del recubrimiento o del conjunto recubrimiento-substrato. En los sistemas recubiertos, el recubrimiento determina la resistencia al desgaste si éste protege toda el área de contacto. Tan pronto como el recubrimiento es parcialmente desgastado y el substrato es expuesto, la resistencia al desgaste del substrato se torna importante [3].

Uno de los métodos de ensayos utilizados con mayor frecuencia en la evaluación del desgaste en sistemas recubiertos es la prueba de desgaste con arreglo de punta sobre disco (Pin on Disk). El método de ensayo para ésta prueba ha sido normalizado bajo la designación ASTM: G99. Este método ha sido establecido para determinar el desgaste de materiales durante el deslizamiento utilizando el arreglo que se indica en la Figura 1.26.



**Fig. 1.26 Arreglo para el ensayo de Punta sobre Disco (Según ASTM:G99)**

En la prueba los materiales son ensayados en pares bajo condiciones nominalmente no-abrasivas. Para la misma se requieren dos muestras. Una es una punta, la cual es colocada perpendicularmente sobre la otra, que usualmente es un disco plano. El aparato de prueba ocasiona que la punta o el disco se deslicen con movimiento circular alrededor del centro del disco. En ambos casos, la traza del deslizamiento es un círculo sobre el disco que constituye la huella de desgaste.

Según Czichos *et al.*[57, 58-59], el volumen desgastado  $V_d$  puede ser calculado a partir de las dimensiones de la huella de desgaste en el disco, tal que:

$$V_d = \frac{t}{6b}(3t^2 + 4s^2)2\pi r \quad (17)$$

En ésta expresión  $b$  es el ancho del surco de la huella,  $t$  es la profundidad y  $r$  es el radio de la huella.

El coeficiente de desgaste  $K$ , puede ser estimado de la manera siguiente:

$$K = \frac{V}{FnS} \quad (18)$$

Donde  $F_n$  es la fuerza normal aplicada,  $S$  es la distancia de deslizamiento y  $V$  es el Volumen de desgaste.

Según la norma ASTM G-99, el desgaste de la punta puede estimarse a partir de las dimensiones de la huella que se graba sobre su superficie. Para una punta esférica el volumen desgastado durante el ensayo se puede estimar a partir de la expresión siguiente [59]:

$$V_b = \left( \frac{\pi h}{6} \right) \left[ \frac{3d^2}{4+h^2} \right] \quad (19)$$

Donde:  $d$  es el diámetro de la huella,  $r$  es el radio de la punta y  $h$  es la altura desgastada en la punta. Este último parámetro puede ser calculado a partir de la expresión siguiente:

$$h = r - (r^2 - d^2/4)^{1/2} \quad (20)$$

Las constantes de desgaste  $K_b$  y  $K_d$  correspondientes al desgaste de bola y disco respectivamente, pueden calcularse empleando el valor del volumen de desgaste en el disco ( $V_d$ ) y en la punta ( $V_b$ ) e introduciendo sus respectivos valores en la expresión (18).

#### 1.4) APLICACIONES Y COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS CERAMICOS

**Aplicaciones Generales:** En el desarrollo de los materiales modernos, la funcionalidad es frecuentemente mejorada mediante la combinación de materiales con propiedades distintas como es el caso de los materiales compuestos o compósitos. Existen muchas clases de materiales compuestos, la mayoría de los cuales presentan propiedades mejoradas tales como: rigidez, tenacidad y resistencia a la fatiga. Los materiales con recubrimientos, son materiales compuestos y en ellos normalmente se selecciona el material del substrato de manera que cumpla con las demandas de rigidez, resistencia,

formabilidad y costo entre otros aspectos. Luego, estos materiales son modificados mediante la deposición de una o varias capas de otros materiales, tal como fue explicado anteriormente. Estas capas son diseñadas para mejorar algunas funciones específicas como el comportamiento tribológico, eléctrico, óptico, electrónico, químico y magnético, pero es importante destacar que las capas depositadas son las portadoras de casi todas las características requeridas para las funciones específicas que desempeñaran las partes fabricadas con recubrimiento.

Se indicó inicialmente en la sección 1.1 de éste capítulo, que los revestimientos cerámicos de nitruros metálicos, carburos, y óxidos depositados mediante diferentes técnicas como son las de Deposición Física en Fase Vapor (PVD) y las de Deposición Química en Fase Vapor (CVD), han sido utilizados exitosamente como recubrimientos sobre distintos sustratos en diversos campos de aplicaciones de la industria (Convencional, Aeroespacial y Nuclear), pero la industria Convencional es la que actualmente concentra el mayor potencial y la mayor cantidad de aplicaciones en los sectores de herramientas de corte y de conformado, elementos de máquinas, componentes para turbo-máquinas térmicas, partes con acabados decorativos y antidesgaste, usos varios en electromecánica y microelectrónica, semiconductores, lentes y sistemas ópticos, partes para la industria médica y otras industrias.

En algunos de estos sectores, los recubrimientos cerámicos y las nuevas técnicas de deposición han ocasionado una verdadera revolución. Los sectores de mayor importancia, debido a las mayores demandas en cuanto a consumo, a la aplicación exitosa de procesos adecuados para la deposición, y a la cantidad de investigación y desarrollo que se realiza para mejorar los materiales y procesos, serán considerados a continuación. Se realizará una revisión de los antecedentes de algunas de las aplicaciones, las condiciones de servicio a las que pueden estar sometidas las superficies, los recubrimientos aplicados y los comportamientos observados. También, se tratará sobre las tendencias futuras de los materiales cerámicos en los sectores de mayor importancia.

### **1.4.1) Herramientas de Corte**

*Antecedentes:* Uno de los pasos más importantes en el desarrollo de los materiales de corte fue el que se dio hacia el final de los años 60, cuando Sandvik Coromant introdujo al mercado en 1969, el primer recubrimiento tribológico formado por una fina capa de carburo de titanio, depositada por vía CVD

sobre plaquitas de corte de metal duro. La capa de carburo de titanio (TiC) fue de sólo unas pocas micras de espesor pero cambió el comportamiento de las herramientas de metal duro. Reemplazando una placa sin recubrir por una placa de metal duro con recubrimiento, la velocidad de corte y/o la vida de la herramienta aumenta espectacularmente. Luego, el primer recubrimiento depositado por vía PVD fue de nitruro de titanio (TiN), éste fue aplicado a un acero rápido (HSS) a finales de 1970 por las mismas razones. El efecto del recubrimiento continúa por bastante tiempo aun habiendo éste desaparecido parcialmente, lo que hace que se reduzca el desgaste cuando se mecaniza el acero. Pueden ser toleradas temperaturas más altas, lo que significa mayores velocidades y avances. Con los recubrimientos se rompe el concepto existente con respecto a los metales duros, de que generalmente, cuando se aumenta la resistencia al desgaste disminuye la tenacidad, lo que impedía conseguir la combinación ideal, forzando a los usuarios a moverse dentro de una línea de compromisos en cuanto a las calidades. Desde finales de los sesenta se cuenta con un material de corte más cerca del ideal, y se creó una nueva línea de combinaciones, pero los dos recubrimientos anteriores todavía siguen considerándose entre los mejores recubrimientos tribológicos. A partir de entonces esta línea ha sido extendida y movida continuamente con las mejoras realizadas en los procesos CVD y PVD, con las nuevas generaciones de calidades de metal duro, con los nuevos materiales de recubrimiento, así como también con las nuevas estructuras y combinaciones logradas en los recubrimientos de multicapas.

Hoy en día más del 70% de las operaciones de torneado y más de un 40% de las operaciones de fresado se llevan a cabo con calidades recubiertas. La primera selección de calidades de metal duro para torneado, son recubiertas. En los últimos años la tecnología de recubrimientos delgados de carburos y nitruros ha encontrado un amplio campo de aplicación en herramientas de taladro y fresado, tanto para mecanizar fundiciones como aceros.

***Características del Servicio de Corte:*** Todas las herramientas de corte se desgastan durante el mecanizado y tal desgaste sigue hasta que sobreviene el final de la vida del filo de la herramienta. El desgaste de la herramienta es el producto de una gran cantidad de factores actuando sobre el filo de corte. La vida o duración del filo está en función de diversas fuerzas o cargas, las cuales contribuyen a deformar la geometría de corte. El desgaste, es el resultado de la interacción entre la herramienta, el material a cortar y las condiciones del mecanizado. Los principales factores que actúan sobre la herramienta son del tipo siguiente: mecánico, térmico, químico y abrasivo. Aparte de los componentes estáticos de la acción mecánica, hay varios de tipo dinámico consecuencia del proceso propio de

formación de viruta, también hay otros más destacados como la profundidad variable y el corte interrumpido como el que se presenta en el fresado.

Un moderno filo de corte de metal duro, arranca una gran cantidad de material de piezas durante su vida útil. Por ejemplo, a una velocidad de corte de 200 m/min y con una profundidad de pasada de 3mm, el área de material que pasa sobre el filo en cada segundo es de 10.000 mm cuadrados. Esto es más de medio metro cuadrado de material pasando en cada minuto sobre el filo de corte, durante 15 minutos de vida del filo, la pequeña longitud de arista del filo de 3mm habrá aguantado el paso de 9 metros cuadrados de material en condiciones extremas. Esta acción genera gran cantidad de calor, principalmente en la cara de la viruta y en el flanco o cara de incidencia de la herramienta. La acción térmica es considerable sobre el material de la herramienta y en algunas operaciones, tales como el fresado, también influye un factor dinámico cuando los filos de corte entran y salen del material de la pieza, ocasionando condiciones apropiadas para la ocurrencia de fatiga térmica [68].

Adicional a los factores anteriores, las zonas de producción forman un ambiente favorable para la difusión y reacciones químicas. Durante el corte se producen varios tipos de partículas duras en la mayoría de los materiales de piezas, comparables en dureza a veces a la de los materiales que componen la propia herramienta, y son elementos que ejercen un efecto de desgaste por abrasión sobre la herramienta. En el ejemplo previo, la acción de corte de los nueve metros cuadrados con una profundidad de corte de 3mm pasando sobre el filo a una velocidad de 200 m/min, si el material contiene inclusiones duras, repartidas regularmente a una distancia de cien micras, sobre la superficie de la viruta, habrán pasado unos sesenta millones de partículas duras sobre el filo de corte y sobre la cara de incidencia de la herramienta en cada minuto, produciéndose la abrasión.

Como resultado de los factores que actúan sobre el filo de corte durante el mecanizado, el metal de corte se ve dominado por algunos mecanismos o fenómenos básicos de desgaste, como son: desgaste por abrasión, desgaste por difusión, desgaste por oxidación, desgaste por fatiga y desgaste por adhesión. Las propiedades del material de la herramienta para resistir tales acciones destructoras, determinará como será afectado el metal de corte por el mecanismo o fenómeno de desgaste. De ésta manera, la eficiencia y vida de las herramientas dependerá casi exclusivamente de los materiales de las herramientas para conseguir los resultados correctos en un entorno de calor, actividad química bajo una extrema presión y velocidades, donde es realmente difícil conseguir alguna penetración.



Los factores destructivos que se generan en el servicio y la fabricación de las herramientas adecuadas para el corte de una amplia gama de materiales, donde lo primordial es que los materiales de la herramienta posean una alta resistencia al desgaste, buena resistencia a la rotura (tenacidad) y óptima capacidad de mantener la dureza y estabilidad química a alta temperatura (resistencia al calor, dureza en caliente), hacen de la fabricación y aplicación de la herramienta de corte, un fino arte, crucial para la economía de la producción.

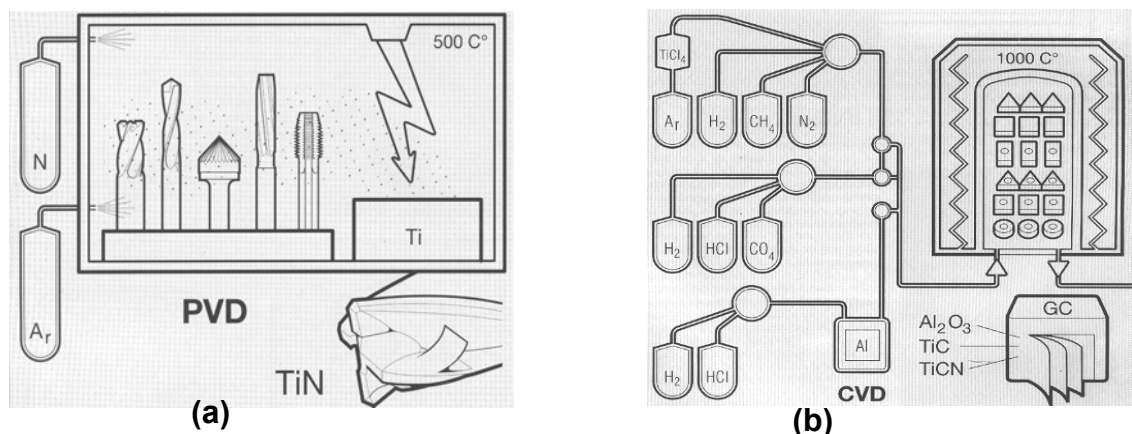
***Materiales para el Recubrimiento de Herramientas de Corte:*** La mayoría de los recubrimientos comerciales utilizados en las herramientas de corte están constituidos de una capa simple de recubrimiento de una sola fase. Entre los recubrimientos más comunes se encuentran los siguientes: carburo de titanio (TiC), nitruro de titanio (TiN), óxido de aluminio-cerámica ( $Al_2O_3$ ), y carbonitruro de titanio (TiCN). Estos son aplicados directamente sobre la superficie del sustrato, el cual debe poseer características adecuadas para el soporte de carga, por lo tanto debe ser un material que posea una alta dureza y un alto módulo de Young. Para las herramientas de corte, los sustratos tradicionales han sido los aceros rápidos (HSS), el metal duro o carburo cementado (CC), el cual es un producto pulvimetalúrgico basado en carburos, y los cermetos o insertos cerámicos-metálicos (CM) que son metales duros basados sobre titanio en lugar de carburos.

El carburo de titanio (TiN) y el óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) depositados sobre el metal duro son materiales muy duros que presentan durezas de  $\sim 3000$  HV (29,4 GPa) y  $\sim 2300$  HV (22,6 GPa) respectivamente, proporcionando una buena resistencia al desgaste, adicionalmente presentan muy buena estabilidad química, lo cual produce una barrera química contra la oxidación así como también una barrera térmica contra el calor entre la herramienta y la viruta. El nitruro de titanio aplicado sobre estos materiales confiere al compuesto una dureza superficial de  $\sim 2200$  HV, un coeficiente de fricción muy bajo en las caras de las placas y una mayor resistencia al desgaste en cráter, el cual es un mecanismo de deterioro generado por el desprendimiento de partículas del material de la herramienta y una vez originado modifica la geometría de corte de la herramienta y puede dar lugar a una mala formación de la viruta, cambiando así mismo las direcciones de las fuerzas de corte y debilitando el filo [68].

El TiN se puede aplicar a bajas temperaturas sobre herramientas de corte fabricadas en acero, al igual que el TiCN y TiAlN, no afectando por tanto demasiado al sustrato; en éste sentido, el proceso de

deposición física en fase vapor (PVD) ha sido utilizado ampliamente para el recubrimiento de acero rápido (HSS), ahora se está extendiendo su aplicación en el recubrimiento de metales duros, aunque el proceso necesita ser adaptado cuidadosamente a cada tipo de sustrato. La temperatura del proceso es la mitad de la necesaria en el proceso químico (CVD), es decir unos 500 °C. El proceso PVD es bueno para herramientas con formas complicadas y filos agudos de corte, como fresas de ranurar y brocas. Normalmente, en un recubrimiento PVD la capa es mas delgada comparada con la obtenida en el proceso CVD y una capa mas gruesa significa una mayor resistencia al desgaste, especialmente con el óxido de aluminio, donde las capas depositadas mediante este proceso, llegan a tener hasta doce micras de espesor y las temperaturas de deposición son mas altas (1000 °C).

Las altas temperaturas del proceso CVD permiten depositar otros tipos de recubrimientos, los cuales son necesarios para dar al metal duro las propiedades necesarias. Básicamente, el recubrimiento CVD es realizado por medio de reacciones químicas de diferentes gases. En el caso de recubrimiento con carburo de titanio (TiC) se utiliza hidrógeno, cloruro de titanio y metano. Las placas son calentadas alrededor de 1000 °C y el proceso es controlado cuidadosamente, en especial el contenido de carbono para poder obtener el carburo de titanio. La capa de óxido de aluminio es realizada de una manera similar al recubrimiento de nitruro de titanio, pero utilizando cloruro de aluminio y una mezcla de otros gases (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, HCl, etc.). En la Figura 1.27 se muestra esquemáticamente la deposición de recubrimientos mediante los procesos PVD y CVD en varias herramientas de corte.



**Fig. 1.27 Arreglos para la deposición de recubrimientos sobre sustratos para herramientas de corte. (a) Depósito de TiN mediante técnica PVD sobre herramientas fabricadas en aceros rápidos, (b) Depósito de varias capas mediante técnica CVD sobre insertos o plaquetas de metal duro.**

La combinación del sustrato óptimo y los avanzados procesos PVD y CVD, forman la generación actual de placas de metal duro y aceros rápidos recubiertos para torneado, fresado y taladrado. Varias

combinaciones de capas múltiples han sido desarrolladas y están siendo desarrolladas con el fin de combinar las mejores propiedades de los materiales de recubrimiento. Un beneficio importante de los procesos PVD y CVD es su alta flexibilidad en cuanto a composición y estructura de los recubrimientos, y estos procesos han permitido la deposición de otros nitruros (CrN, ZrN, etc.) y carburos (CrC, W<sub>2</sub>C, WC/C), así como combinaciones de ellos. Adicional a éstos grupos, otros materiales como el disulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>) y el diamante amorfo o carbono parecido al diamante (DLC) también han sido depositados exitosamente y han tenido buen desempeño en aplicaciones de corte [69].

Los recubrimientos WC/C, MoS<sub>2</sub> y DLC son clasificados como recubrimientos con bajo coeficiente de fricción ya que en pruebas de desgaste deslizante sin lubricación a menudo presentan coeficientes de fricción que varían desde 0,05 a 0,25 [70-71]. El diamante amorfo (DLC) forma un gran grupo de recubrimientos. Este material puede ser dopado con metales, nitruros y carburos mejorándose notablemente las propiedades mecánicas y tribológicas, así como la adhesión con el sustrato. Bajo condiciones adecuadas de deposición, DLC puede proveer una combinación de buena resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión con un bajo coeficiente de fricción. La limitación de este material es su pobre estabilidad térmica, ya que se descompone a temperaturas superiores a 300 °C [70-71], por lo tanto, las temperaturas en la zona de corte no pueden exceder dicha temperatura, adicional a esta limitación existen otras, una de ellas es que no es recomendable su uso para cortes de materiales ferrosos debido a su afinidad química. Además, la resistencia al desgaste de los recubrimientos de bajo coeficiente de fricción es generalmente inferior a la de los nitruros, carburos y óxidos.

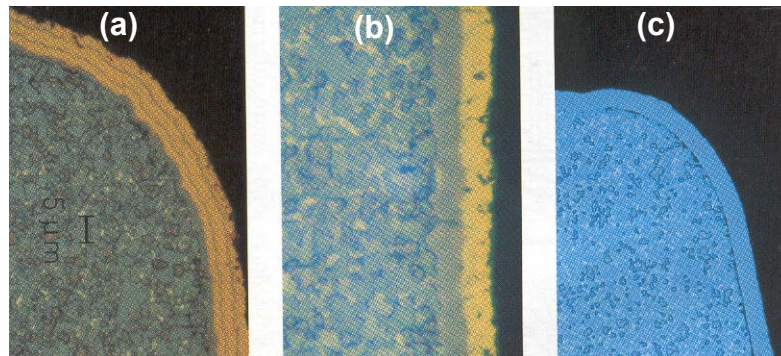
Los carburos, nitruros y óxidos, son normalmente clasificados como recubrimientos resistentes al desgaste y en pruebas de desgaste deslizante sin lubricación generalmente exhiben valores de fricción entre 0,4 y 0,9. Una importante excepción de esta clasificación es el recubrimiento de diamante depositado mediante proceso CVD el cual en muchas aplicaciones combina una fricción ultra- baja con una alta resistencia al desgaste [72]. Para este material se han reportado valores de fricción que están por debajo de 0,05. Esto ha permitido que los recubrimientos de diamante sean considerados como candidatos potenciales para aplicaciones donde las demandas de servicio sean severas, particularmente donde las consideraciones ambientales juegan un papel importante [69].

En definitiva, los recubrimientos han sido desarrollados para proporcionar calidades que cubran un amplio campo de aplicación, teniendo una gran resistencia al desgaste en muchos aspectos, manteniendo su dureza en caliente y reduciendo su afinidad con los materiales a mecanizar. La dureza en caliente como propiedad del material del sustrato no cambia cuando hay un recubrimiento adecuado, la baja conductividad térmica de los cerámicos utilizados como capa de recubrimiento significa que se transmite menor calor al sustrato. Las capas de recubrimiento raramente son más gruesas de 2 a 12 micras; si fueran más gruesas tendrían efectos negativos. Generalmente la resistencia al desgaste aumenta con un mayor grosor de recubrimiento, pero al mismo tiempo la fragilidad aumenta y pueden aparecer problemas de desconchamiento. Un recubrimiento de menor espesor proporciona una buena tenacidad y, realmente, es casi un arte conseguir el equilibrio que proporcione las propiedades deseadas [68].

Para algunas aplicaciones críticas, se utilizan varias capas sucesivas de composiciones diferentes para formar un recubrimiento tipo sándwich. Por ejemplo, los insertos utilizados para el mecanizado de acero inoxidable son típicamente producidos mediante deposición química en fase vapor (CVD) de tres capas de TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- TiN. El TiC es utilizado para obtener un buen enlace con el material del sustrato que es un metal duro (CC), el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aporta una buena resistencia al desgaste a alta temperatura, y el TiN da una buena apariencia por su acabado y color, pero más allá de la apariencia de esta capa externa, la misma sirve para dar una indicación visual clara de las puntas o lados del inserto que han sido utilizados y también, el TiN normalmente reduce la adhesión del inserto a la pieza de trabajo.

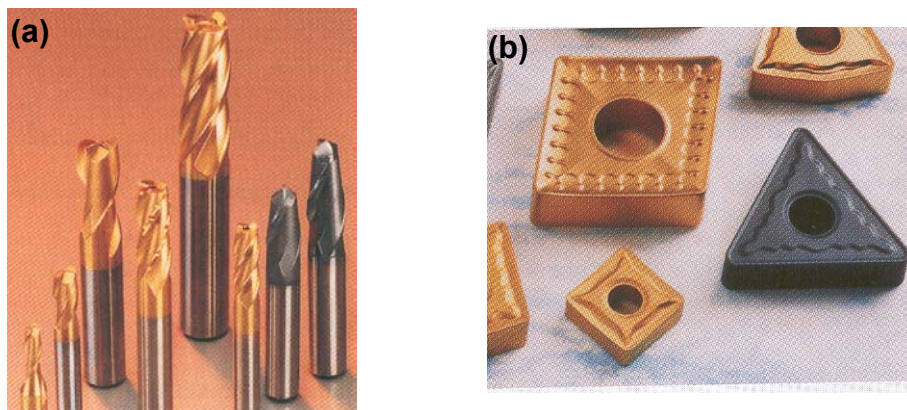
El carbonitruro de titanio (TiCN) tiene excelentes propiedades de unión, así como una buena resistencia al desgaste y puede ser utilizado, por tanto, sobre otra capa o más capas próximas al sustrato, para mejorar el deslizamiento y aumentar la resistencia al desgaste. El carbonitruro de titanio, aunque es una buena capa de unión, contiene carbono y este al igual que el carbono libre que se pueda presentar en el sustrato puede formar una fase frágil (fase-eta), que tiene un efecto negativo sobre las propiedades de la arista de corte. Por esta razón se necesita una barrera contra el calor para que no se produzca dicha fase en el servicio. Para evitar este problema, se hace una buena combinación con una capa externa, como el óxido de aluminio, que es una buena defensa contra el calor. El sustrato debe tener la suficiente ductilidad y ser complementado por el recubrimiento para dar dureza y protección. Tanto el óxido de aluminio, como el nitruro de titanio, combinado con el recubrimiento

intermedio correcto, forman capas externas con diferentes pero excelentes propiedades cubriendo varias aplicaciones: resistencia al desgaste, barreras tanto químicas como térmicas, fricción pequeña y resistencia a la formación de filo de aportación, donde sea aplicable [68]. La Figura 3.28 muestra ejemplos de estructuras de una sola capa, doble capa y capas múltiples depositadas sobre metal duro.



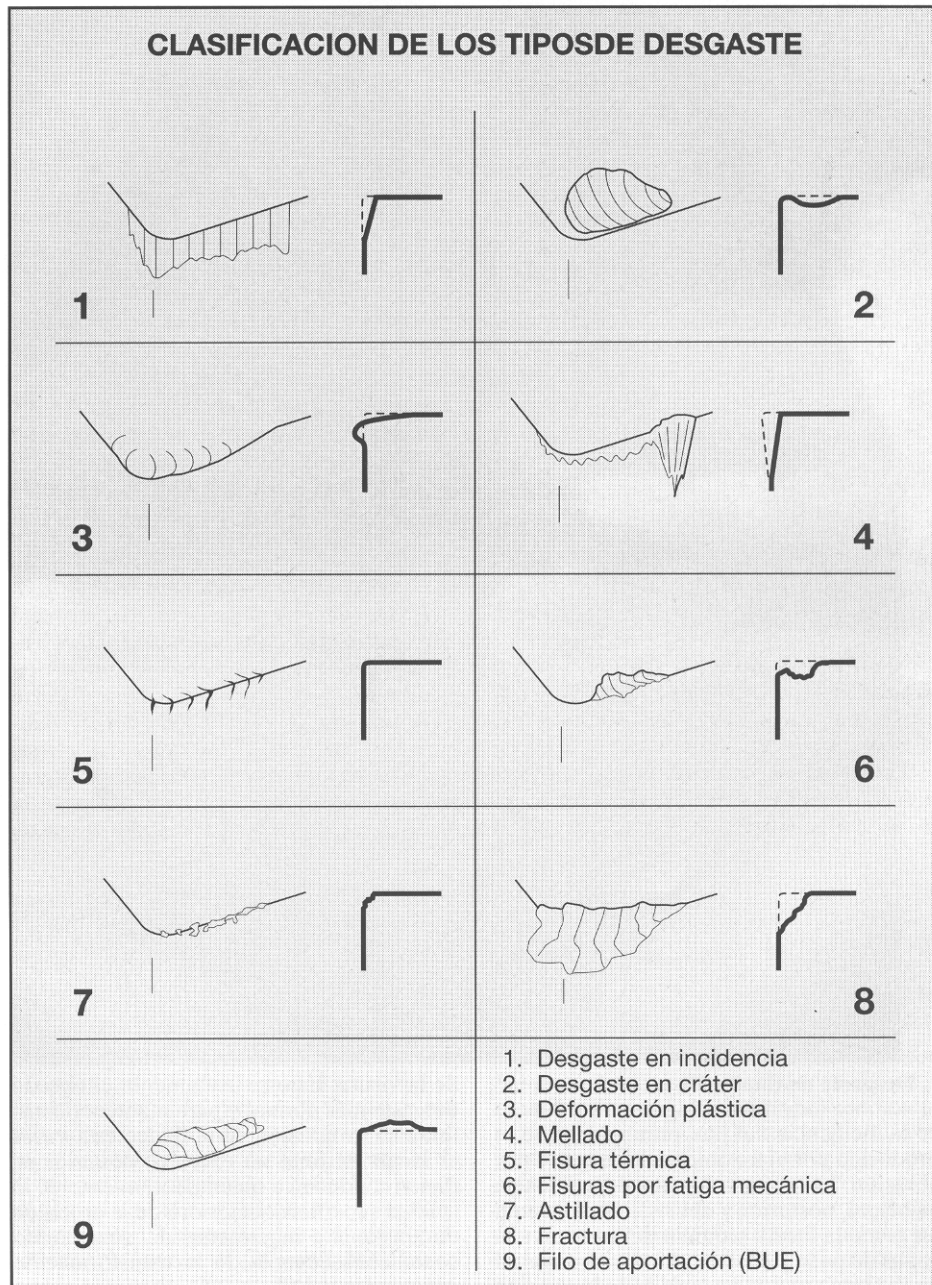
**Fig. 1.28 Estructura de metales duros recubiertos con capas múltiples en (a), doble capa en (b) y una sola capa en (c).**

Además de todas las características funcionales que los recubrimientos cerámicos ofrecen, también hay un aspecto muy positivo con respecto a su color y apariencia general. En cuanto a la apariencia de éstos recubrimientos, destaca que algunas películas son de color dorado y otras grises o negras dependiendo de la capa exterior del recubrimiento. Algunos recubrimientos como el nitruro de titanio ofrecen un color, lustre o brillo que es semejante al del oro, y esto hace que las herramientas luzcan atractivas. Dependiendo del tipo de recubrimiento depositado, el color y brillo es diferente, el nitruro de titanio es dorado, mientras que el carburo de titanio es gris y el óxido de aluminio es transparente. En las Figuras siguientes se muestran el aspecto de herramientas de acero recubiertas mediante técnica PVD y de plaquitas de metal duro recubiertas mediante técnica CVD.



**Fig. 1.29 Aspecto y color de fresas de ranurar recubiertas por PVD en (a), y metales duros con multicapas recubiertos por CVD en (b).**

**Investigaciones Actuales y Recubrimientos para el Futuro:** Inicialmente, solo materiales binarios sencillos como el TiN, TiC,  $Al_2O_3$  entre otros recubrimientos, y ternarios como el TiCN, fueron favorecidos para aplicaciones en las herramientas de corte. Sin embargo, aún con sus excelentes propiedades mecánicas, las herramientas de corte recubiertas siguen presentando algunos problemas y fallas por desgaste, de ser subsanadas o prevenidas tales fallas, se mejoraría notablemente la eficiencia y producción en el corte. Algunas de las fallas típicas se pueden apreciar en la Figura 1.30.



**Fig. 1.30** Diferentes tipos de desgaste en el filo de herramientas de corte recubiertas.

Muchas de las fallas se presentan debido a las condiciones del mecanizado, pero otras son ocasionadas por limitaciones inherentes al recubrimiento. Por ejemplo, recubrimientos como el TiN, no pueden ser utilizados en atmósferas oxidantes a altas temperaturas debido a su pobre estabilidad química. A temperaturas por encima de 450 °C, el TiN es oxidado fácilmente [73-74], resultando en la formación de óxidos de titanio, los cuales pueden ser penetrados fácilmente por el oxígeno, y la oxidación extensiva conlleva a pérdidas de adherencia del recubrimiento y a una rápida disminución en la protección contra el desgaste. Para vencer estas limitaciones, actualmente, se estudian y utilizan materiales más complicados, entre los que se incluyen los múlticomponentes, binarios sencillos tales como el CrN, y el ZrN, cuyo comportamiento electroquímico y ante la oxidación térmica es cualitativamente similar al TiN, pero estos materiales han sido menos estudiados [75]. También, materiales ternarios como el (Ti,Al)N el cual puede ser utilizado hasta temperaturas tan altas como 800 °C [76] es ampliamente investigado en la actualidad.

Los aditivos de Al, Zr, y Si, frecuentemente mejoran las propiedades mecánicas de los recubrimientos de nitruros y, algunas composiciones pueden mejorar la resistencia de la oxidación. *L. Rebout, et al.*, [6] han demostrado que el (Ti Al Si)N depositado sobre acero rápido (HSS y especialmente en AISI M2) forma una capa superficial de óxido rica en aluminio que al combinarse con el oxígeno genera una capa externa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que controla la tasa de oxidación, mientras que el Zr en (Ti Al Zr)N impide la formación del óxido protector Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y la tasa de oxidación a 700 °C es mayor que la conseguida con (Ti Al)N, el cual ha sido propuesto como alternativa del TiN. Con la elevación rápida de temperatura durante el mecanizado, el (Ti Al)N forma sobre sí mismo óxidos muy duros y esto incrementa la resistencia a la oxidación y al desgaste [76]. Otros estudios llevados a cabo con materiales como (Ti, Zr)N, (Ti,Nb)N y (Zr,Nb)N depositados mediante distintas técnicas empleando plasma y vacío han indicado que se pueden conseguir recubrimientos ternarios que presentan una sola fase (solución sólida) y durezas mayores a las obtenidas en los recubrimientos binarios sencillos como TiN y ZrN [77].

El estudio y aplicación de las modernas tecnologías de deposición física en fase vapor (PVD) y la investigación sistemática que se está llevando a cabo con relación a los nuevos materiales y al control de los parámetros de las técnicas PVD para la deposición exitosa de cerámicos sobre distintos sustratos, permiten hacer ciertas predicciones en cuanto a los materiales que podrían jugar un papel

importante en el recubrimiento de las herramientas de corte en un futuro cercano. Entre los posibles candidatos a ser depositados ampliamente mediante proceso PVD, destacan los siguientes:

Recubrimientos de diamante: El diamante ofrece una combinación única de alta dureza y resistencia al desgaste, baja fricción, alta conductividad térmica y no es contaminante. Este será uno de los materiales de recubrimiento más versátiles una vez que se logre su deposición a temperaturas moderadas, y se encuentre la forma de mejorar su tenacidad.

Recubrimientos de alúmina: Hasta ahora, las técnicas de PVD no habían permitido la deposición de este material. Sin embargo, los avances recientes en tecnología de los procesos de deposición reactiva están haciendo posible la deposición de recubrimientos de alúmina de buena calidad [78].

Recubrimientos de nitruro de boro cúbico (CBN): El CBN es el segundo material más duro después del diamante (5200 HV ó 51,0 GPa) y es muy efectivo en el corte de aceros endurecidos y de otras aleaciones de difícil mecanizado. La aplicación directa de CBN en forma de recubrimiento a la herramienta de corte es una idea muy atractiva. La limitación que existe actualmente para lograr recubrimientos de CBN mediante PVD, es que estos exhiben un nivel de esfuerzos compresivos excesivamente alto [79].

Recubrimientos de nitruro de carbono ( $C_3N_4$ ): Teóricamente este recubrimiento puede llegar a ser de mayor dureza que el diamante, siempre y cuando se consiga la misma estructura que la obtenida para el  $Si_3N_4$ . Aunque actualmente se han emitido reportes sobre la producción de recubrimientos de nitruro de carbono cristalino, hasta ahora nadie ha sido exitoso en producir recubrimientos de  $C_3N_4$  totalmente cristalinos. Los recubrimientos de nitruro de carbono producidos hasta hoy en día, han sido designados con la fórmula  $C_xN_y$ , y estos han mostrado propiedades elásticas extremas combinadas con durezas relativamente altas (15-60 GPa) [80]. De manera similar al diamante, el  $C_xN_y$  es estable en aire hasta solo 600 °C, pero por encima de esta temperatura, el compuesto pierde nitrógeno y se ablanda [79].

## 1.4.2) Herramientas de Conformado y Elementos de Máquinas

La aplicación de recubrimientos tribológicos delgados sobre herramientas para el conformado de metales y en componentes de máquinas está todavía en su infancia, pero tiene un enorme potencial. Estos constituyen dos sectores industriales más amplios que el sector de herramientas de corte, pero existen varias razones por las cuales el uso de recubrimiento en estas aplicaciones es todavía escaso.



Muchas herramientas de conformado y partes de máquinas son demasiadas grandes como para ser tratadas a bajo costo mediante los nuevos procesos de recubrimiento PVD y CVD. Más aún, los materiales de los substratos de la mayoría de las herramientas y elementos de máquinas no pueden resistir las temperaturas corrientemente utilizadas en la deposición. Adicionalmente, estos componentes normalmente tienen secciones complicadas o angostas las cuales son difíciles o imposibles de recubrir. También, a menudo los altos costos de las herramientas de conformado hacen que los usuarios se nieguen a experimentar con recubrimientos aún no explorados. Sin embargo, actualmente se está evaluando una solución técnica prometedora para este sector, la cual consiste en el uso de plasma asistido mediante proceso PVD para producir recubrimientos duplex. Los recubrimientos funcionales para estas aplicaciones son normalmente CrN o TiN o recubrimientos antidesgaste, de baja fricción como por ejemplo, DLC o WC/C [69].

### **1.4.3) Componentes para el Sector Automotriz**

La industria automotriz está auspiciando investigaciones sobre los nuevos conceptos de la ingeniería de superficies, y esto es con el propósito de sustituir los componentes tradicionales con componentes fabricados de materiales livianos como son las aleaciones de aluminio, titanio y magnesio. El objetivo final de ello es reducir el consumo de combustible. Sin embargo, las limitaciones en cuanto a la resistencia al calor de estos materiales restringen severamente el número de posibles aplicaciones y de procesos de deposición. Las técnicas de PVD o CVD para recubrir aceros de baja aleación, aleaciones basadas en cobre y otros metales livianos como el aluminio y el magnesio, todavía presentan ciertas limitaciones.

Las películas de níquel electrolítico y de cromo duro electrodepositados han servido tradicionalmente para los propósitos de protección de la chapa de acero en la industria automotriz, pero actualmente, la aplicación de recubrimientos delgados resistentes al desgaste y/o de baja bajo coeficiente de fricción, como por ejemplo, el CrN aplicado mediante técnica PVD podría ser una alternativa más limpia para la deposición de CrN sobre el acero y sobre otras aleaciones más livianas. En la actualidad, con los procesos PVD se ha hecho un gran esfuerzo para recubrir algunos de los materiales básicos de la industria automotriz, y mediante combinaciones de capas, se ha logrado un cierto avance con algunos materiales de baja dureza ya que estos materiales requieren de capas de recubrimiento intermedias que sirvan para proveer soporte o suficiente capacidad para soportar cargas [81]. Los parámetros

principales en el diseño de la capa para el soporte de carga son el espesor y el Módulo de Young, y el propósito principal es evitar la deformación plástica y minimizar la deformación elástica del sustrato. Adicional a la capa intermedia aplicada mediante PVD, se puede aplicar una capa de recubrimiento más blanda y de bajo coeficiente de fricción como  $\text{Mo}_2\text{S}$ , la cual serviría para distribuir la carga, de manera que los picos de esfuerzos o concentraciones de tensiones se puedan reducir [69]. Igualmente, los recubrimientos obtenidos por procesos de rociado térmico, y las mejoras de características superficiales por nitruración iónica, también son otras posibles alternativas para obtener las características requeridas en estos casos.

#### **1.4.4) Componentes para Turbo-máquinas Térmicas**

La resistencia a la oxidación en ambientes de alta temperatura es un requisito para los materiales utilizados en la construcción de los componentes de las zonas de gases calientes de turbo-máquinas térmicas. Para la fabricación de muchas de las partes se utilizan superaleaciones, las cuales son aleaciones que se basan en elementos del grupo VIIIA de la tabla periódica y han sido desarrolladas para servicios a altas temperaturas donde se presentan severas condiciones de esfuerzos mecánicos y también se requiere una alta estabilidad superficial, ya que las partes son expuestas a ambientes contaminados con sales, partículas y/o volátiles presentes en los fluidos de trabajo.

El mayor uso de los recubrimientos sobre superaleaciones ha sido en componentes tales como álabes de turbinas, toberas e inyectores. Para la protección superficial se han utilizado recubrimientos inertes, duros para disminuir la erosión, proteger de la corrosión en caliente y como barreras de difusión. Los recubrimientos cerámicos o metálicos son capaces de inhibir la interacción directa entre el sustrato y el ambiente potencialmente dañino. El daño que se genera puede ser por pérdida metálica debido a la oxidación / corrosión o por disminución de las propiedades mecánicas debido a la difusión a alta temperatura de especies que son intolerables en las superaleaciones [82].

Los recubrimientos utilizados en las superaleaciones no actúan como barreras inertes, mas bien, estos actúan para proveer protección mediante su interacción con el oxígeno del ambiente formando capas de óxidos densos y adherentes que inhiben la difusión hacia el sustrato de especies tales como oxígeno, nitrógeno y azufre. De esta manera los recubrimientos tienen que ser ricos en elementos tales como Al, Cr, o Si, los cuales participan activamente en la formación de capas protectoras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . Recubrimientos de aluminuros y platino-aluminuros depositados mediante procesos de recubrimiento por difusión (Diffusión Coating Process) y otros recubrimientos como  $\text{CoCrAlY}$  y  $\text{MCoCrAlY}$  depositados mediante técnicas PVD, CVD y el rociado térmico, han disminuido el ataque prematuro y la falla por fatiga térmica de las partes de turbinas, en especial de los álabes.

Otros recubrimientos que actúan como barreras térmicas TBC (Thermal Barrier Coating), representan en la actualidad el desarrollo más prometedor y excitante en el área de investigación y desarrollo de los recubrimientos para las superaleaciones. Tales recubrimientos favorecen el incremento de la eficiencia y/o la potencia de salida de las turbinas a gas, lo cual significa un incremento de la temperatura del fluido entrante a las turbinas. Es de gran importancia para la industria y de interés para la ciencia y tecnología, el conocimiento de cualquier mecanismo mediante el cual los límites de temperatura pueden ser incrementados, esto permitiría superar las restricciones debido a las limitaciones de los materiales utilizados en las secciones calientes. Los recubrimientos TBC ofrecen este potencial y constituyen un sistema de multicapas formado por una capa aislante externa de cerámica y una capa interna metálica, que sirve de enlace entre la cerámica y el sustrato. En la mayoría de los casos estas capas son aplicadas mediante bombardeo y deposición física en fase vapor (PVD) por medio de haz de electrones (EBPVD), así como también por termo rociado. La función de la capa cerámica es la de aislar el sustrato metálico de las altas temperaturas que el sustrato no podría soportar.

Dependiendo de la conductividad térmica de la cerámica, el espesor del recubrimiento, el flujo de calor y de la configuración del enfriamiento en el componente particular, se crean gradientes térmicos de varios cientos de grados a través del espesor. El material preferencial para este tipo de aplicación ha sido el óxido de zirconio o zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ), su uso ha obedecido a su baja conductividad térmica y a su relativamente alto coeficiente de expansión. En muchos casos esta cerámica es estabilizada mediante la adición al  $\text{ZrO}_2$  de  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , u otro óxido de elemento tierra-rara. En la actualidad, un recubrimiento TBC típico utiliza al  $\text{ZrO}_2$  parcialmente estabilizado con 6-8% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Cuando la zirconia es utilizada como capa externa, esta actúa como una excelente barrera para el calor, pero es un tamiz con respecto al transporte de oxígeno, y por eso la principal función del recubrimiento metálico intermedio es impartir al sustrato una mayor resistencia contra la acción del ambiente. [82].

*Futuro de los Recubrimientos TBC:* Los estudios actuales indican que los desarrollos de recubrimientos para las superaleaciones continuaran siendo muy activos. Se concentran esfuerzos para

desarrollar recubrimientos TBC que sean más confiables para ser utilizados en álabes y toberas de turbinas empleadas para la generación de electricidad, así como también en aleaciones de base titanio para dar resistencia térmica, a la corrosión y erosión, en turbinas de aviones. A medida que las temperaturas de operación continúan incrementándose, se requerirán nuevos recubrimientos más resistentes a la oxidación y a la fatiga térmica.

#### **1.4.5) Partes con Acabados Decorativos y Antidesgaste**

Los recubrimientos cerámicos de nitruros metálicos han sido utilizados como revestimientos decorativos en la industria joyera para coloración en relojería, “bijouterie” y joyas en general. También hay un amplio mercado en el sector de grifería y herrajes (mandos, bisagras, manillas, etc). En estos casos, se ha combinado la apariencia lustrosa, el brillo y el color de los recubrimientos con la excelente dureza de los cerámicos para dar resistencia al desgaste y al rayado.

Los requerimientos en cuanto a la calidad de los recubrimientos decorativos son más exigentes y más estrictos a medida que el precio del producto es más bajo. Entre las técnicas de recubrimiento al vacío, los procesos PVD de deposición por bombardeo en magnetrón son las más apropiadas para estas aplicaciones. Esta preferencia es debido a la posibilidad de deposición alrededor de esquinas, lo cual permite que las partes con geometrías complicadas sean recubiertas en su totalidad. Estas técnicas posibilitan el uso de temperaturas inferiores a 200 °C, y esto ha permitido aumentar el número de sustratos a los que el proceso PVD puede aplicarse, como son los plásticos, bandas de relojes con resortes sensibles a las temperaturas, materiales porosos fundidos, etc. Adicionalmente, los procesos de bombardeo catódico facilitan el uso de aleaciones metálicas, como titanio-aluminio, titanio-zirconio y otros materiales más económicos que los metales preciosos. Esta versatilidad está limitada solo por la disponibilidad de blancos con composiciones químicas complejas.

Por muchos años, los recubrimientos PVD basados en titanio habían jugado un papel importante en este tipo de aplicación gracias a sus biocompatibilidades, al amplio rango de colores disponibles y al relativamente bajo costo de los blancos. En la actualidad existen otros recubrimientos decorativos en colores dorado, negro y azul; y además existen diferentes formas de producirlos mediante PVD para obtener buena calidad y bajos costos.

Los recubrimientos dorados producidos por PVD están siendo utilizados cada vez en mayor proporción como sustitutos de los recubrimientos producidos por electro deposición para relojes, brazaletes y otros renglones decorativos. Además del nitruro de titanio (TiN) que es bien conocido por su color dorado, otros materiales como el nitruro de zirconio (ZrN), nitruro de hafnio (HfN), y nitruro de titanio-zirconio (TiZrN) entre otros nitruros, están siendo evaluados para ver su posibilidad de alcanzar los tonos de dorado estandarizados (1N, 2N, etc) para uso en joyería [83].

Uno de los recubrimientos PVD que ha mostrado mayor potencial como sustituto del TiN en estas aplicaciones es el ZrN, este tiene una mayor resistencia a la corrosión (especialmente cuando es depositado en espesores pequeños), mayor dureza, presenta una alta resistencia a la abrasión si la adherencia con el sustrato es buena, además exhibe un color dorado verdoso muy cercano al estándar 2N del oro, con más brillo que el TiN, lo cual hace que las diferencias entre el ZrN y el oro sean menos visibles que entre el TiN y el oro.

El motivo principal del éxito de los recubrimientos PVD dorados, ha sido la reducción del precio de venta gracias a la disminución del costo de los materiales, ya que los espesores de los recubrimientos oscilan entre 0,5-1 micra para los recubrimientos duros depositados por PVD y encima de éstos se coloca una fina capa de oro de ~0,2 micras. En comparación con los espesores obtenidos en los procesos de electro deposición (5-10 micras), los recubrimientos PVD son mucho más delgados y además se elimina el problema de desechos tóxicos que son comunes en los procesos de deposición electrolíticos [83].

Los recubrimientos de DLC presentan color negro al igual que los recubrimientos de Ti(C,O), ambos son utilizados para recubrimientos decorativos, pero con certeza se puede decir que el DLC es el recubrimiento negro más popular en las aplicaciones decorativas. Otros recubrimientos a base de TiAl (C,O,N) también son utilizados como alternativas para la coloración de artículos en varios tonos oscuros que pueden variar en dureza y en color. Los colores desde el azul oscuro hasta negro se logran al cambiar la concentración de Ti y Al en los compuestos depositados. De esta manera, al incrementarse el contenido de Al, se obtienen recubrimientos muy duros en color negro [83].

#### **1.4.6) Usos Varios en Microelectrónica y Electromecánica**

En microelectrónica se utilizan recubrimientos como barreras de difusión sobre partes fabricadas a base de silicio fin de prevenir la inter difusión o reacción de los contactos metálicos con el sustrato de

silicio de los dispositivos electrónicos [84]. El aluminio en particular, interactúa con el silicio a temperaturas por encima de 700 K debido a la solubilidad del silicio (Si) en el aluminio (Al). El resultado del transporte de Si fuera de la superficie del sustrato deja zonas desprovistas de este elemento, las cuales se llenan con Al formando pequeñas protuberancias [85]. Estas protuberancias pueden penetrar las uniones dispuestas para el contacto, ocasionando la falla de los dispositivos.

Los metales de transición son materiales atractivos para actuar como barreras de difusión en los dispositivos electrónicos debido a su alta estabilidad y resistencia a la difusión de átomos extraños [86-87]. El TiN ha sido investigado extensamente para ser utilizado en esta aplicación y ha demostrado ser una barrera efectiva entre el Al y el Si a temperaturas entre 800-900 K [84,87]. Mas recientemente, recubrimientos delgados de  $WN_x$  y nitruros de Ti-W y TiSi, también han sido explorados como alternativas válidas para ser utilizados en capas como barreras de difusión.

Aunque se han realizado algunos estudios sobre películas delgadas de  $Mo_xO_{1-x}$  para esta aplicación, en general se le ha prestado menos interés a los compuestos formados por elementos del grupo del grupo VIB de la tabla periódica entre los que se encuentran los elementos Cr, Mo, W. Sin embargo, recientemente se han realizado estudios de películas de  $Mo_2N$  que han sido depositadas sobre Si utilizando bombardeo reactivo en magnetron, y los resultados han demostrado que se obtienen características que claramente revelan el potencial de las películas de  $Mo_2O$  como barreras de difusión en los dispositivos electrónicos que presenten uniones o contactos Al-Si [84].

Con el rápido avance de las nuevas tecnología de vacío para producir recubrimientos lisos y ultra-finos con estructuras innovadoras, también se ha requerido del conocimiento básico de las características mecánicas y tribológicas de las películas delgadas utilizadas en el sector electromecánico. En este sector destacan estudios para adquirir tolerancias adecuadas sin sacrificar la confiabilidad de los componentes, como es el caso de los recubrimientos utilizados en dispositivos magnéticos para grabar o reproducir música, películas e información. Un ejemplo de esto son las películas depositadas en los cabezales magnéticos de los aparatos reproductores de video-cintas (VTR). En éste caso, se utilizan materiales cerámicos como MnNiO y metal amorfo CoNbZr para recubrir la superficie de los cabezales VTR típicos. Este recubrimiento se aplica como recubrimiento tribológico ya que los cabezales están expuestas a calentamiento, fricción y desgaste, debido al paso de la cinta por el cabezal [88].

En estos dos sectores se encuentran bajo investigación especial otros recubrimientos como son el carbono amorfo, nitruro de boro y el carbono implantado en silicio. También se esta realizando un gran número de investigaciones relacionadas con la superconductividad [89-90] y propiedades catalíticas de los recubrimientos de Mo-N [91]. Todos los recubrimientos anteriores tienen gran potencial para ser utilizados en dispositivos electromecánicos[92], microelectrónicos y en la fabricación de semiconductores y superconductores [89].

## METODOLOGÍA

### 2.1) INTRODUCCIÓN

La mayoría de los estudios realizados sobre recubrimientos de nitruros de metales de transición han indicado que la habilidad de los recubrimientos para proteger al sustrato, mejorar las propiedades mecánicas y la respuesta tribológica, es altamente dependiente del proceso de deposición, la morfología, composición química, y microestructura del sistema recubrimiento/sustrato. Sin embargo, para el caso del ZrN los estudios que pudieran ayudar a identificar las bondades y respuesta tribológica de este recubrimiento depositado sobre diferentes sustratos, han sido escasos. Ello ha obedecido principalmente a que el Zirconio (Zr) tiene una alta temperatura de fusión, una baja presión de vapor y una gran susceptibilidad a contaminación por oxígeno y carbono, en comparación con muchos de los metales de transición empleados para recubrimientos. Es más difícil depositar películas de nitruro de zirconio (ZrN) que de otros nitruros muy populares, como es el caso del nitruro de titanio (TiN) y el nitruro de cromo (CrN).

En éste capítulo, se presentan las características y parámetros del proceso de deposición, los métodos, técnicas y equipos utilizados para la caracterización tribológica del recubrimiento de ZrN depositado sobre acero, mediante Deposición Física en fase Vapor (PVD), realizada en un Magnetron Desbalanceado de Campo Cerrado.



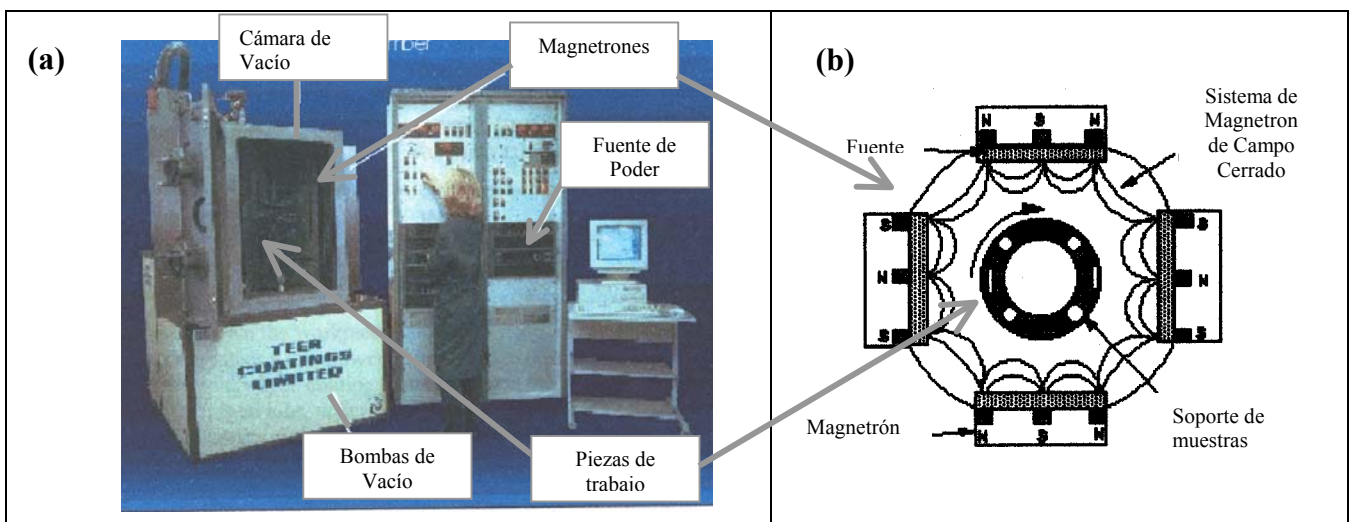
## 2.2) TÉCNICA DE DEPOSICIÓN

El recubrimiento de ZrN utilizado en éste trabajo fue realizado mediante Deposición Iónica asistida por Bombardeo y Gas Reactivo en Magnetron Desbalanceado de Campo Cerrado (DIBMDCC). [(DIBMDCC) son las iniciales en español del proceso de deposición que en inglés se denomina *Reactive Closed Field Unbalanced Magnetron Sputter Ion Plating* (CFUBMSIP)].

### 2.2.1) Deposición Iónica Asistida por Bombardeo y Gas reactivo en Magnetron Desbalanceado de Campo Cerrado (DIBMDCC)

Esta es una técnica que la compañía Teer Coatings de Inglaterra ha desarrollado y patentado después de muchos años de experiencia. Teer Coatings indica que con el uso de su sistema especial se consiguen magnetrones con buenas características de operación, mientras se genera un plasma denso alrededor de la pieza de trabajo [19].

DIBMDCC o CFUBMSIP, es un proceso importante ya que con la aplicación de solo unas décimas de voltios a la pieza durante el proceso, los iones son atraídos desde el plasma hasta la pieza de trabajo. En la Figura 2.1 se muestra en fotografía y esquemáticamente la disposición de los elementos de esta técnica.



**Fig. 2.1 Arreglo de los elementos en la técnica CFUBMSIP. (a) Partes del sistema de deposición iónica (b) Configuración de los magnetrones para crear un flujo de campo cerrado.**

En éste proceso la energía de los iones es suficiente como para densificar el recubrimiento sin que se produzca emisión y pérdida de los iones depositados sobre el sustrato. El bombardeo se realiza con un gran número de iones de baja energía. Teer Coatings asegura que el proceso mejora notablemente la adhesión y se han obtenido propiedades excepcionales en muchos recubrimientos de difícil procesamiento [19].

### 2.2.2) Proceso de Deposición de ZrN mediante DIBMDCC

Para la deposición de los recubrimientos se utilizaron como sustratos, discos de dimensiones nominales  $\varnothing 25\text{mm} \times 5\text{mm}$ . Los discos fueron originalmente extraídos de una barra calibrada de acero AISI 1045 en condición de normalizado. En la tabla siguiente se indica la composición química (análisis por vía espectrométrica) del material original.

**Tabla 2.1. Análisis Químico del Material utilizado como Sustrato.**

C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Al	Cu
0,45	0,025	0,011	0,24	0,76	0,06	0,06	0,002	0,001	0,001	0,144

Las caras paralelas de los discos fueron trabajadas y acabadas superficialmente con lija de carburo de silicio grado 600. Previo al proceso de deposición, los discos fueron limpiados, desengrasados y secados.

Para la deposición se utilizaron blancos individuales de metal puro Zr y Mo, los cuales, junto a los sustratos, fueron sometidos a bombardeo utilizando gas argón para la limpieza.

Inicialmente se depositó el Mo, el cual fue utilizado para interponer una capa entre sustrato y recubrimiento (intercapa). Esta intercapa fue diseñada para asegurar que el esfuerzo máximo en el recubrimiento se desplazara desde la región de la interface recubrimiento-sustrato.

Luego se depositó una capa de nitruro formada por un compuesto de  $\text{Mo}_2\text{N}$ , el cual fue obtenido por bombardeo reactivo utilizando un flujo de iones de nitrógeno como gas reactivo y átomos de Mo obtenidos por bombardeo desde el blanco de Mo. Al final se realizó una deposición adicional por

bombardero reactivo utilizando el blanco de Zr para obtener la película de ZrN. El sustrato previamente preparado fue rotado continuamente al frente de los diferentes blancos.

Las presiones parciales de los gases en la mezcla (Ar+N<sub>2</sub>) fue controlada automáticamente monitoreando la emisión óptica (OEM). La ionización de los gases se llevó a cabo bajo presiones que típicamente se mantuvieron en el rango de 1-3 mm Torr. La energía en el magnetrón fue controlada mediante seguimiento de la corriente directa (d.c) y del voltaje del sustrato, el cual se mantuvo en el intervalo 50-60 V (polaridad negativa).

### **2.3) CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA ZrN-1045**

A fin de comprender la relación entre la estructura y propiedades del recubrimiento de ZrN depositado mediante la técnica previamente descrita, y en definitiva poder predecir sus características tribológicas, se llevaron a cabo ensayos de desgaste, dureza y adhesión. Dichas evaluaciones se realizaron en la condición original de fabricación a temperatura ambiente (T.A.) y a temperaturas de 400 y 700 °C. El efecto de estas temperaturas sobre la adhesión entre recubrimiento y sustrato, sobre la dureza, composición y nivel de tensiones residuales del recubrimiento, también fué investigado. Para determinar e interpretar de forma adecuada las variables y características que definen el comportamiento tribológico, fue necesaria la caracterización morfológica y microestructural del sistema ZrN-1045.

#### **2.3.1) Caracterización Morfológica**

Mediante diferentes métodos y ensayos que se presentan seguidamente, las dimensiones, aspecto, espesor, la rugosidad y otros aspectos morfológicos del sustrato y recubrimiento, así como del sistema en general, fueron evaluados antes y después que se introdujera en el procedimiento experimental algún agente con posibilidad de causar modificación de las características morfológicas del sistema.

***Evaluación Dimensional y del Aspecto Externo de las Probetas:*** Un lote de probetas representativas de la condición original de la deposición de ZrN sobre acero AISI 1045, fueron sometidas a evaluación

visual y dimensional. Se tomaron medidas del espesor y diámetro, y se realizaron macrografías para detallar la rugosidad superficial, color y aspecto general del recubrimiento producido mediante la técnica previamente descrita.

***Evaluación del Espesor del Recubrimiento:*** Los espesores de los recubrimientos fueron evaluados para todas las probetas recubiertas. Esto se hizo a fin de establecer un espesor promedio y además para observar la reproducibilidad del proceso de deposición en cuanto a la generación de capas de espesor similar en todos los discos.

Se utilizó el equipo CALOTEST CSEM, en el mismo se hace rotar una bola de acero contra la superficie del material bajo estudio. El equipo utilizado se muestra en la Figura 2.2.



**Fig. 2.2 Equipo Calotest CSEM**

Entre la bola y la superficie recubierta se interpuso una mezcla abrasiva a base de 100 ml ethyl glycol y 1 gr de pasta de diamante de  $1\mu\text{m}$  de diámetro. En la muestra se produjo un cráter el cual fue evaluado al finalizar la prueba. Antes de la prueba, las probetas fueron sometidas a limpieza con acetona (30 min) y luego en alcohol (30 min) en un aparato de ultrasonido. Este es un ensayo abrasivo y por ello la limpieza previa y posterior a las pruebas es importante. Las condiciones del ensayo se mantuvieron constantes en cuanto a velocidad del eje y diámetro de la bola el cual fue de 30 mm. Para esta evaluación se midieron los diámetros de los cráteres obtenidos, empleando un analizador de

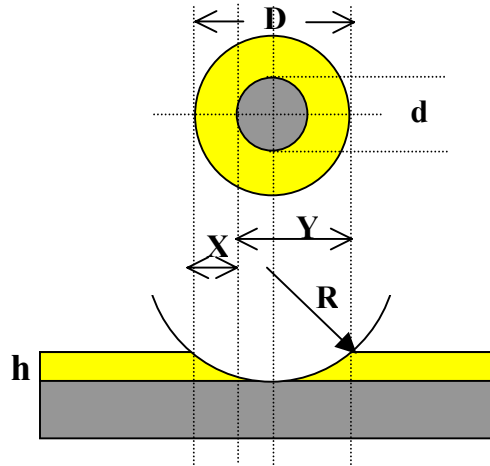
imágenes. Luego se calculó la profundidad del cráter ( $h$ ) utilizando las ecuaciones (21), (22) y (23) con los datos obtenidos de las medidas de los diámetros externo ( $D$ ) e interno ( $d$ ). La distancia  $h$ , se utilizó como medida aproximada del espesor del recubrimiento. Estas variables se indican en la Figura 2.3.

$$\text{Espesor} = h = \frac{XY}{2R} \quad (21)$$

Donde:

$$X = \left(\frac{D}{2}\right) - \left(\frac{d}{2}\right) \quad (22)$$

$$Y = \left(\frac{D}{2}\right) + \left(\frac{d}{2}\right) \quad (23)$$



**Fig. 2.3 Representación gráfica del cráter y formula básica para determinación del espesor de recubrimiento.**

**Evaluación Topográfica:** Con ésta evaluación, se determinó la rugosidad promedio  $R_a$  y el perfil topográfico 3D de las muestras en su condición original de fabricación, y una vez realizados los ensayos tribológicos, se tomaron secciones de interés para la determinación de la profundidad y áreas de las huellas generadas durante éstos ensayos. El equipo utilizado fue un perfilómetro por interferometría óptica PROFILER- ZYGO, modelo New View, como el mostrado en Figura 2.4.



**Fig. 2.4 Equipo de Perfilometría PROFILER ZYGO.**

Este equipo está constituido básicamente por: a) un microscopio, el cual usa la técnica de interferometría de luz visible para determinar cambios superficiales en materiales capaces de reflejar luz; b) un monitor de visualización; c) un computador, el cual corre los programas especializados que permiten medir la rugosidad y otros parámetros topográficos.

***Evaluación Superficial por Microscopía Óptica (MO):*** Esta evaluación se hizo para examinar detalles superficiales como aspecto, coloración superficial, presencia de discontinuidades tales como poros y grietas, y para la evaluación rápida de las huellas originadas en las distintas pruebas. Se utilizó una lupa estereoscópica marca NIKON, con aumentos comprendidos entre 7,5X y 75X, y un microscopio óptico marca UNION OPTICAL, modelo ME2724 con objetivos M5X, M10X y M40X.

***Evaluación Superficial por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB):*** Adicional al examen microscópico a baja magnificación, se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB) en modalidad de electrones primarios y secundarios para: a) evaluación en detalle de la superficie del recubrimiento visualizado desde un plano frontal, b) observación de las características que el recubrimiento adoptó cuando fue fracturado a través de su sección transversal, bajo carga de impacto a temperatura ambiente, c) determinación cuantitativa de parámetros morfológicos requeridos para la evaluación del desgaste y la adhesión, d) observación de zonas de falla, esto fue un aspecto necesario para determinar los mecanismos de fallas ocurridos durante las pruebas tribológicas. Para éste tipo de examen se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca PHILIPS de la serie XL 30.

### **2.3.2) Caracterización Microestructural**

Testigos de las muestras recubiertas en su condición original y luego de expuestas a las temperaturas de 400 y 700 °C, fueron sometidas a evaluación microestructural, microanálisis elemental cualitativo en zonas seleccionadas para tal fin. Adicionalmente se realizó la determinación de la composición química de las fases presentes en el recubrimiento, así como del nivel de tensiones residuales en el mismo. Para estas evaluaciones se emplearon las técnicas que se indican a continuación:

***Microscopía Óptica (MO):*** Las muestras seleccionadas fueron cortadas en su sección transversal, pulidas y atacadas (nital 2% v/v) para observación de la microestructura (granos, fases, etc) y de otros detalles microscópicos (poros, microgrietas, óxidos, etc) que pudieran comprometer la respuesta

tribológica. Se utilizó un microscopio óptico marca Olympus modelo PMG 3 y los aumentos empleados fueron 100X y 200X.

**Microscopía electrónica de Barrido (MEB):** Esta técnica se utilizó para estudiar (donde se hizo posible) el carácter del crecimiento de la película y para realizar análisis semi-cuantitativo de los elementos presentes en el recubrimiento, la interface recubrimiento/substrato, las zonas de fallas y en las partículas generadas en los ensayos tribológicos. Las evaluaciones fueron realizadas utilizando un microscopio electrónico de barrido marca PHILIPS de la serie XL 30, acoplado con un equipo analizador EDAX Modelo DX-4.

**Difracción de Rayos X (XRD):** Se realizó investigación por difracción de rayos X (XRD) utilizando un difractómetro PHILIPS NORELCO que emplea radiación de un tubo de Cu  $K_{\alpha}$ . Este estudio permitió evaluar la estructura del recubrimiento de ZrN y de otras fases presentes en el mismo. También, sirvió para estimar, a partir de la distorsión de los parámetros reticulares del material del recubrimiento, la presencia de tensiones residuales. Esta evaluación fue realizada en un laboratorio externo, y los difractogramas o patrones de difracción de rayos X fueron analizados considerando la intensidad de picos y la ubicación ( $2\theta$ ) de éstos, en el intervalo angular  $2\theta$  comprendido entre  $30-120^{\circ}$ . Esta evaluación se realizó para el recubrimiento en su condición como depositado, y luego de ser expuesto a la temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$ . Debido a las condiciones finales que presentó el recubrimiento luego de la exposición a  $700^{\circ}\text{C}$ , se consideró improcedente la ejecución de esta evaluación.

### 2.3.3) Caracterización Tribológica

Con los ensayos tribológicos, se investigaron las características de dureza, adhesión, fricción y desgaste del sistema ZrN/1045. Para tal fin, se realizaron ensayos de dureza (microdureza Vickers), rayado (Scratch Test Revetest) y desgaste (Pin on Disk). La metodología, los equipos y parámetros de ensayos utilizados para la determinación de las características que definen el comportamiento tribológico de éste sistema se explican a continuación.

**Ensayo de Dureza:** Para investigar la dureza del ZrN depositado mediante DIBMDCC, se realizó ensayo de dureza en el substrato y en el recubrimiento del sistema ZrN/1045 en su condición original de fabricación. Previo a las pruebas, los discos recubiertos (ZrN/1045) y sin recubrir (AISI 1045)

fueron sometidos a limpieza en un equipo de ultrasonido, primero con acetona (30 min.), luego con alcohol (30 min.) y secadas con un secador eléctrico.

Se utilizó un microdurómetro LECO, acoplado a un analizador de imágenes. Se emplearon cargas de 50, 100 y 200 gr. durante 15 segundos y la indentación se realizó empleando un indentador Vickers. Adicionalmente, y con el propósito de comparar el comportamiento, se realizaron huellas de microdureza con indentador Knoop utilizando 50 gr. de carga durante 15 segundos. Para cada muestra se realizaran 10 indentaciones por tipo de penetrador y carga.

Para investigar el efecto de la temperatura sobre la dureza del sistema, se realizaron ensayos similares en las muestras que fueron expuestas a temperatura durante el ensayo de desgaste.

**Ensayo de Rayado:** La adhesión del recubrimiento de ZrN al sustrato de acero se determinó empleando el ensayo de rayado ("*Scratch Test*"). El equipo utilizado para éste propósito fue un probador de rayado REVETEST-CSEM. Este es un equipo que realiza automáticamente el ensayo de rayado bajo el comando de un programa especializado de la casa CSEM.

El equipo está constituido por: a) un microscopio óptico, el cual está equipado con un dispositivo para realizar rayado bajo carga en la superficie de una muestra que se coloca en un porta muestra ubicado sobre una plataforma móvil; b) una unidad de control que posee detectores para medir el coeficiente de fricción, fuerza normal ejercida sobre el indentador y fuerza tangencial ejercida por la muestra sobre el indentador; c) un computador que corre un programa especializado para realizar el ensayo bajo las modalidades de carga constante y/o progresiva.

Interactuando con una ventana de diálogo el programa permite la calibración del equipo y la configuración de cada prueba mediante la definición de parámetros de ensayos tales como: carga de inicio, carga final, velocidad de aplicación de carga, velocidad de prueba y sensibilidad del detector de emisión acústica.

Mediante la definición de un archivo individual para cada prueba, los datos son archivados automáticamente y pueden ser accedidos desde el panel de control de *Windows*. La modalidad del documento impreso para reportar la prueba, también puede ser definido en la configuración.



Para las pruebas realizadas en este estudio, se utilizó un dispositivo de rayado equipado con un penetrador Rockwell de diamante, de forma cónica, con radio de 200  $\mu\text{m}$  en su punta, y un ángulo de inclinación lateral de  $120^\circ$ . En la Figura 2.5 se presenta una vista general del equipo utilizado.



**Fig.2.5 Vista frontal del Equipo REVETEST marca CSEM**

La carga ejercida por el penetrador sobre la superficie del recubrimiento fue programada para que se incrementara progresivamente cambiando ésta linealmente en el intervalo 3-53 N con una velocidad de aplicación de carga de 100N/min, para cubrir una distancia de rayado 5 mm que debía cumplirse a una velocidad de rayado de 5mm/min. Los incidentes ocasionados por las asperezas, irregularidades y la falla del recubrimiento durante el rayado fueron detectados por la emisión acústica, la cual fue calibrada a 20 % de sensibilidad.

Previo al ensayo, las probetas fueron sometidas a una limpieza similar a la realizada para las pruebas anteriores, pero en éste caso el penetrador fue limpiado con un algodón impregnado en alcohol.

Una vez iniciada la prueba, su progreso pudo ser observado en tiempo real en el monitor, pudiéndose apreciar el comportamiento de la fuerza normal, la fuerza tangencial y los cambios en emisión acústica a medida que se incrementaba continuamente la carga compresiva.

Al concluir la prueba, se utilizó el teclado o el cursor para ubicar y definir los puntos de aumento o disminución repentina de emisión acústica, en la gráfica mostrada en el monitor. Al realizar ésta acción, la plataforma móvil se desplaza ubicando bajo el microscopio la zona de falla indicada mediante el cursor. Esto permitió confirmar mediante el examen microscópico, si la señal de emisión acústica correspondía a una falla del recubrimiento. La confirmación (por parte del usuario) de la existencia de los puntos de falla, es recopilada por el programa.

Para éste estudio, el reporte se obtuvo como un archivo de datos (. dat); en el mismo se reportan las cargas (Lc) correspondientes los puntos de fallas definidos por inspección de la emisión acústica y mediante el microscopio del equipo. En el reporte, las cargas críticas se definen con las siglas Lc y van seguidas de dos números: el primero, es indicativo del orden de la observación, y el segundo, es el valor en Newton (N) de la carga a la cual ocurrió la falla.

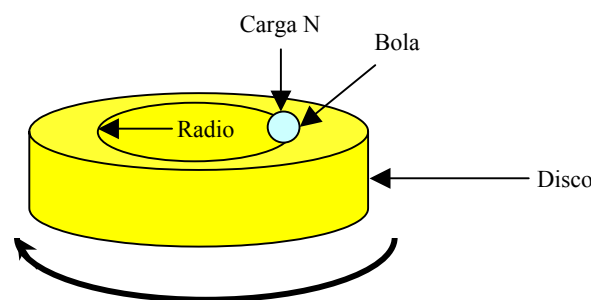
Una vez que las muestras fueron retiradas del dispositivo de prueba, se procedió al estudio de la huella de rayado mediante microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB), a fin de evaluar:

- 1) Aspectos generales de la huella a bajos aumentos (30-100X en MO ).
- 2) Aspectos detallados de la huella a mayores aumentos, lo cual permitió la definición de las zonas de falla y la identificación de la morfología de las zonas donde ocurrió la primera falla del recubrimiento (500X y 1500X MEB).
- 3) La composición química en forma semicuantitativa (EDAX) de puntos consecutivos seleccionados a lo largo de la huella, desde la zona de inicio de la huella hasta una distancia donde se pudiera detectar la presencia de hierro (Fe). Esto sería tomado como indicativo de que en dichas zonas se ejerció la carga normal necesaria para vencer la adhesión y como consecuencia, se produce agrietamiento interfacial cuyo progreso y severidad deja expuesto el substrato de acero.
- 4) La distancia desde el inicio de la huella hasta el punto de falla, la cual fue medida en pantalla, utilizando un cursor que responde a un programa de análisis de imágenes y permite la evaluación dimensional de los detalles observados en el monitor del microscopio. Esta última facilidad, también permitió evaluar el ancho de la huella en esos puntos identificados como de falla, y la evaluación dimensional de las partículas presentes en los márgenes de las huellas (MEB ).

La prueba fue realizada en muestras en su condición original de fabricación y luego de expuestas a 400 °C y 700 °C. Para cada muestra se realizaron cinco huellas bajo iguales condiciones de ensayos. Se tuvo cuidado de dejar una distancia adecuada entre las huellas (tres veces el diámetro del penetrador) a fin de que los resultados no se vieran afectados por los campos de deformación de las primeras huellas.

**Ensayo de Desgaste a Temperatura Ambiente (T.A):** El coeficiente de fricción, volumen y constante de desgaste, fueron determinados mediante el ensayo de desgaste acelerado. En éste ensayo se utilizaron pares tribológicos arreglados en la modalidad bola sobre disco (“Pin on Disk”) de acuerdo a la norma ASTM Designación 99-95 a.

Los ensayos fueron realizados tomando una bola de zafiro de 6 mm de diámetro, como contraparte estática del par tribológico. El zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), es un material producido sintéticamente en forma monocristalina, posee alta conductividad térmica, alta dureza y resistencia al desgaste, y permite altas temperaturas de servicio.



**Fig. 2.6. Arreglo para el ensayo de bola sobre disco de acuerdo a la norma ASTM G 99.**

Los pares tribológicos ensayados fueron:

- a) Zafiro sobre substrato de acero AISI 1045       $[(\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{1045})]$
- b) Zafiro sobre ZrN en el sistema ZrN-1045       $[(\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{ZrN-1045})]$

En la Tabla 2.2 se indica las características generales del Zafiro, y en la Tabla 2.3 las del material AISI 1045 utilizado como contraparte dinámica en el primer par y como substrato del sistema ZrN-1045, el cual es la contraparte dinámica del segundo par.

**Tabla 2.2. Características Generales del Zafiro [60]**

Características		
Mecánicas	Físicas	Térmicas
Dureza (HV): 1600-1800	Porosidad Apar. (Poros/mm <sup>2</sup> ): 0	Temp. Fusión (°C): 2050
Res.Compresión (MPa): 2100	Densidad (g/cm <sup>3</sup> ): 3,985	Temp. Max. de servicio(°C): 1800-1950
Módulo Elást. (GPa): 350-390	Índice de refracción: 1,71-1,79	Exp. Térmica 20-1000 °C(x10 <sup>-6</sup> C <sup>-1</sup> ): 7,41

**Tabla No.2.3. Características Generales del Acero AISI 1045 [61].**

Características		
Mecánicas	Físicas	Térmicas
Dureza (HV): 223	Porosidad (Poros/mm <sup>2</sup> ): 3-5	Temp. Fusión (°C): 1480
Res.Compresión (MPa): 655	Densidad (g/cm <sup>3</sup> ): 7,83	Temp. Max. de servicio (°C): 400-600
Módulo Elást. (GPa): 200-210	Índice de refracción: -	Exp. Térmica, 20- 650°C (x10 <sup>-6</sup> C <sup>-1</sup> ): 14,90

Los ensayos fueron realizados en un tribómetro apto para ensayos a baja y alta temperatura HIGH TEMPERATURE TRIBOMETER. El equipo utilizado se muestra en la Figura 2.7.

**Fig.2.7 Unidad de ensayo del Tribómetro de alta temperatura.**

Previo a las pruebas, los elementos del par fueron sometidos a limpieza en un equipo de ultrasonido, primero con acetona (30 min.), luego con alcohol (30 min.) y secadas con un secador eléctrico.

Seguidamente se montó y ajustó el disco mediante tornillos en la base rotatoria del dispositivo para colocación de la muestra y luego se verificó la horizontalidad del mismo. Seguidamente, se colocó y ajustó la bola de zafiro en el mandril o brazo de medición, se precisó su posición perfectamente perpendicular sobre el disco para que describiese sobre el mismo una circunferencia de 8 mm de diámetro. Una vez que el equipo había sido calibrado con el peso muerto (carga) y los contrapesos en equilibrio inestable; se ajustaron las variables del ensayo en la unidad de control automático para llevar a cabo las pruebas bajo las siguientes condiciones:

- Carga de 2 N, sin lubricación
- Velocidad lineal de 10 cm/s (238,7 rpm)
- Distancia de deslizamiento de 500 m (19894 rev).
- Temperatura ambiente (T.A.)

El ensayo se inició mediante la activación de una pieza excéntrica cuyo movimiento pone en contacto la bola con el disco ya en movimiento. Automáticamente comenzó el conteo de revoluciones y el despliegue en forma gráfica en un graficador X-Y, el cual había sido previamente conectado y calibrado con el tribómetro en funcionamiento. En la gráfica producida se pudo observar el comportamiento de la fuerza de fricción a medida que progresó la prueba desde su inicio hasta completar la distancia de deslizamiento programada. Al término de la distancia programada, el brazo de medición se levantó automáticamente y una vez retirada cada muestra, se procedió al análisis de la superficie de las partes en contacto (disco y bola) y para ello se realizó:

- 1) Observación del aspecto general de la huella a través de Microscopía Óptica. (MO).
- 2) Evaluación del perfil 3D y del área transversal de la huella en el disco. En las bolas no se pudo generar una imagen del perfil debido a la refracción del zafiro, este es un material transparente y por lo tanto deja pasar la luz a través de si mismo. (Perfilometría).
- 3) Determinación de: a) los mecanismos de desgaste, b) los elementos presentes en las huellas de bola y disco para identificar el tipo de transferencia, c) dimensiones y composición de los debris generados durante el desgaste, d) el diámetro de la huella de desgaste en la bola y para esto fue necesario hacerle una deposición filmica de 0.40  $\mu\text{m}$  de oro, realizada mediante bombardeo. (MEB y EDAX).

***Determinación del Coeficiente de Fricción:*** El coeficiente de Fricción pudo determinarse para cualquier distancia del recorrido a partir de las gráficas de Fuerza Tangencial o de Fricción versus Distancia de deslizamiento, y utilizando la relación de Coulomb expresada en la ecuación (16) del capítulo anterior.

***Determinación del Desgaste:*** El desgaste fue estimado a partir de las dimensiones de la huella de desgaste en la bola y en el disco. El volumen desgastado y la constante de desgaste de los componentes del par tribológico, se calcularon a partir del radio de acción de la bola sobre el disco, el radio inicial de la bola, de las mediciones del área de la sección transversal de la huella de desgaste en el disco, y de la altura desgastada en la bola. Para los cálculos se emplearon las ecuaciones (17), (18), (19) y (20) indicadas en el capítulo anterior, y que fueron tomadas del procedimiento para determinación del volumen desgastado de los pares tribológicos según la norma ASTM G99 [59] y de publicaciones realizadas por Czichos *et al.*[57].

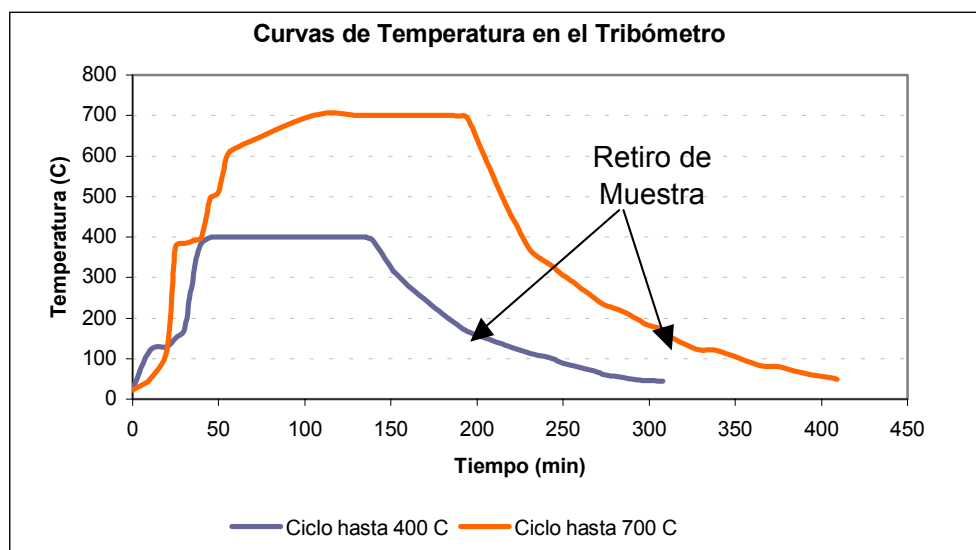
***Ensayo de Desgaste a alta Temperatura (400 °C y 700 °C):*** Las condiciones de temperatura dentro de la cámara de prueba fueron variables introducidas en el diseño experimental para poder evaluar el efecto de la temperatura sobre comportamiento tribológico del recubrimiento ZrN depositado sobre acero AISI 1045.

Para lograr dicho objetivo, se ajustaron las condiciones de funcionamiento iguales a las anteriores, excepto la temperatura. Se realizaron pruebas a 400 °C y 700 °C, por separado. Para ello se programó el equipo escogiendo los parámetros de control correspondientes para cada temperatura en particular. Dichos parámetros vienen en un apéndice del manual del equipo (Temperature Regulation), y una vez programados, se baja el brazo, se cierra el dispositivo de prueba y la cámara de ensayo.

Seguidamente, se activaron los botones dispuestos para el arranque del sistema de calentamiento, el motor y la prueba. El dispositivo de prueba comenzó a aumentar su temperatura hasta alcanzar una temperatura de alarma del regulador (50 °C), luego se inició automáticamente la rotación del motor sin contar el número de revoluciones. Este procedimiento permite que se active un sistema de enfriamiento interno que protege las partes del motor.

Al alcanzarse la temperatura programada, se inició la prueba procediendo de la misma manera que en el ensayo anterior. La única variante de la parte final de ésta prueba, con respecto a la anterior, es que al cumplirse la distancia programada, las muestras se dejaron enfriar en el equipo y fueron retiradas del dispositivo cuando alcanzaron una temperatura inferior los 50 °C.

La temperatura y la humedad relativa del ambiente externo a la cámara de prueba fueron 22-24 °C y 60-62% respectivamente durante todas las pruebas; mientras, que los ciclos térmicos ocurridos dentro de la cámara durante las pruebas, progresaron de la manera que se muestra en la Figura 2.8.



**Fig.2.8 Ciclos térmicos en las pruebas de desgaste a alta temperatura (400 °C y 700 °C).**

Finalmente, en la página siguiente se presenta un diagrama que resume el procedimiento experimental descrito en este capítulo.

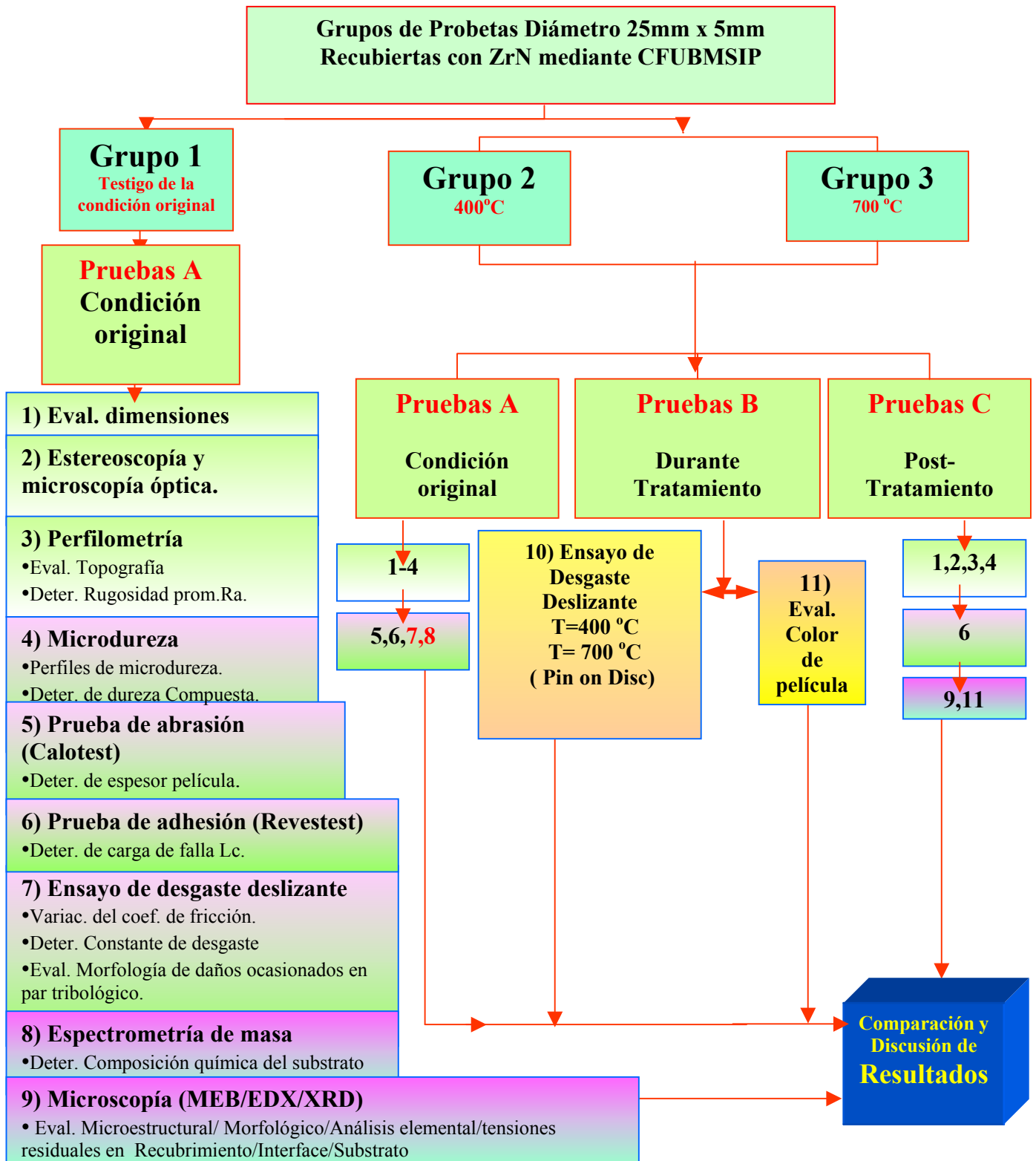


Fig. 2.9 Esquema de pruebas y ensayos realizados para cumplir objetivos planteados.



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1) INTRODUCCIÓN

Tal como se ha venido indicando, uno de los principales roles de los recubrimientos PVD es el de proveer mejoras en la respuesta tribológica de herramientas y partes de maquinarias. Dichas mejoras implican disminuir el coeficiente de fricción y aumentar la resistencia al rayado y al desgaste. Esto es posible si se consigue una alta adherencia del recubrimiento con el sustrato mediante enlaces fuertes, y el recubrimiento debe brindar una alta dureza y tenacidad mientras que el sustrato debe proveer un adecuado soporte de carga.

En éste capítulo, se presentan los resultados obtenidos en la caracterización del recubrimiento de ZrN depositado sobre un sustrato de acero AISI 1045 mediante proceso PVD con la técnica CFUBMSIP. En la discusión de los resultados se consideró importante el hacer comparaciones entre algunas características del sustrato sin recubrir y las del sistema recubierto en su condición original de fabricación. Esto se realizó a fin de observar las mejoras que el recubrimiento de ZrN puede ofrecer en cuanto a la capacidad de soporte de carga, fricción y desgaste.

De la misma forma, se realizaron comparaciones de las características morfológicas, microestructurales y tribológicas del sistema ZrN-1045 en su condición original de fabricación y las obtenidas luego de exponer el sistema a altas temperaturas. Esto se realizó a fin de observar la estabilidad y adaptabilidad de éste sistema para el servicio a altas temperaturas.

Finalmente, se discute sobre los efectos de la temperatura en el sistema ZrN-1045 y se formulan las conclusiones y recomendaciones pertinentes.

### 3.2) CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DEL SISTEMA ZrN-1045 EN SU CONDICIÓN ORIGINAL DE FABRICACIÓN.

#### 3.2.1) Evaluación del Aspecto Externo y Dimensiones de las Probetas

La Figura 3.1 muestra en macrografías el aspecto general de un grupo de discos seleccionados como muestra representativa de la condición original de fabricación (como depositados), mientras que en la Tabla 3.1 se indican las dimensiones del espesor de los discos seleccionados.

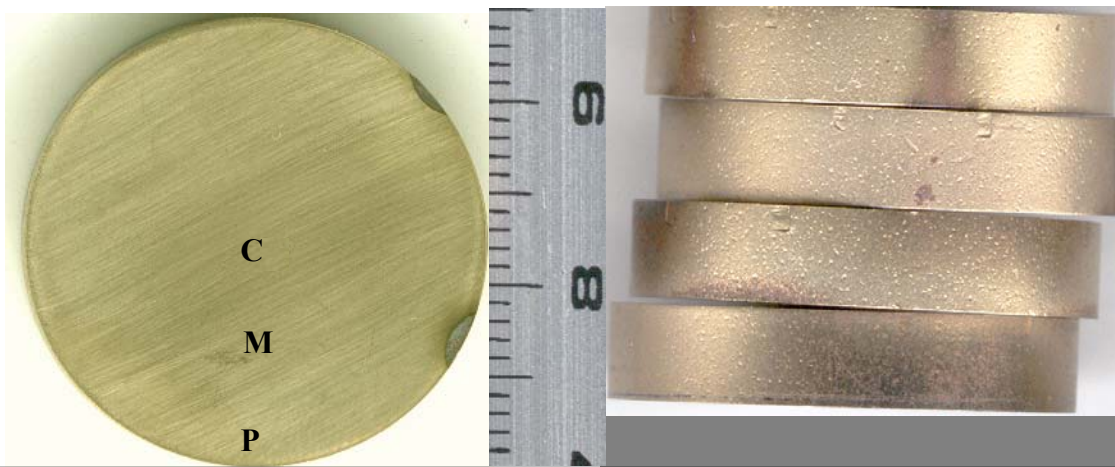


Fig.3.1 Aspecto superficial y dimensiones de las probetas seleccionadas para estudio de la condición original de recubrimiento (Mag. 2.5X)

Tabla 3.1. Espesor de Discos seleccionadas para estudio de la Condición Original

Punto Medición del Espesor	Espesor (H) de los Discos (Substrato +recubrimiento)			
	<i>(<math>\mu\text{m}</math>)</i>			
	M1	M2	M3	M4
Centro (C)	5224	5514	5469	5255
Mitad radio (M)	5234	5502	5452	5286
Periferia (P)	5221	5512	5480	5268
<i>Prom. Espesor (% Desv.)</i>	<i>5226,33 (0,13%)</i>	<i>5509,33 (0,11%)</i>	<i>5467 (0,25%)</i>	<i>5269,67 (0,30%)</i>
<i>Prom General Probetas</i>	<i>5368,16</i>			
<i>Desv.</i>	<i>127,67</i>			
<i>%Desv.</i>	<i>2,38</i>			

En las macrografías de la Figura 3.1, se puede observar el acabado superficial liso, la apariencia con brillo metálico y el color dorado-verdoso obtenido en la cara de los discos, mientras que en la

superficie del canto o zona circunferencial de éstos, se aprecia que tanto el acabado como el color varían con respecto a lo observado en la cara de los discos. También, se observa que aún cuando hay diferencias en cuanto a la morfología superficial, la deposición ocurrió por igual tanto en la cara como en la zona circunferencial de los discos y es evidente que en el proceso de deposición del ZrN mediante el proceso DIBMDCC, no se pierden los detalles de la topografía superficial inicial, especialmente si éstos son pronunciados.

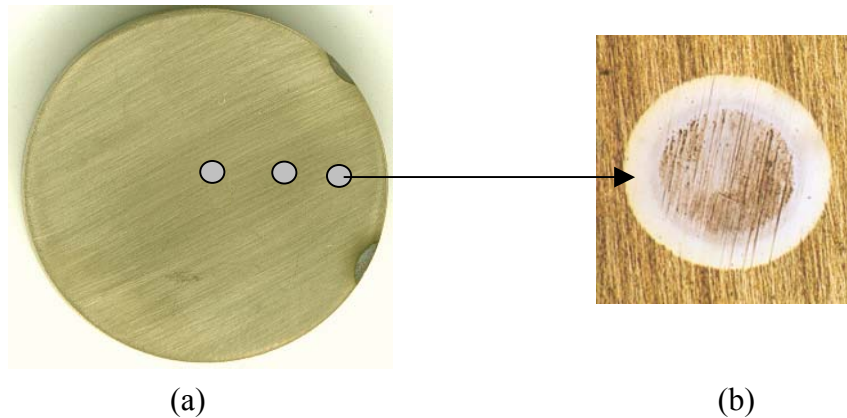
En la Tabla 3.1 se presentan los resultados de la evaluación del espesor en tres ubicaciones distintas (centro, mitad de radio y periferia) para cada muestra, con relación a estas mediciones se observaron pequeñas variaciones (max 0,30% desviación) en el espesor desde el centro hacia la periferia de las muestras. Sin embargo, se comprobó que existen mayores diferencias al realizar comparaciones de los espesores entre muestras diferentes. El espesor promedio H (substrato+recubrimiento) para todo el grupo fue de 5368,16  $\mu\text{m}$  con una desviación estándar de 2,38%. Esta desviación no es atribuible a errores de medición, ni al proceso de deposición, sino que tiene su origen en el corte y preparación previa de los discos.

Las diferencias observadas en cuanto a la morfología superficial que presentan las probetas obedecen mayormente a la preparación previa de los discos, los cuales fueron esmerilados en sus caras pero no en sus cantos; mientras, que la variación en color y brillo (características ópticas), tienen su origen en parámetros del proceso de deposición, tales como presión parcial del nitrógeno, ángulo de bombardeo y en el voltaje o energía de los iones incidentes sobre las caras y cantos de los discos. Estas variables pueden modificar los parámetros reticulares de los cristales del ZrN afectando la densidad, el color y el brillo del recubrimiento.

*Wen –Jun et al.* [62], realizaron estudios en recubrimientos de ZrN sobre silicio y encontraron que el color y brillo de éste tipo de recubrimiento depende de los parámetros reticulares y su grado de distorsión, así como del factor de empaquetamiento, que a su vez tiene gran dependencia del voltaje negativo aplicado al sustrato. Aparentemente el brillo disminuye a medida que el voltaje negativo se incrementa, ellos consiguieron mejor cristalinidad, mayor factor de empaquetamiento y mas brillo de la película a bajos voltajes (-50V), observaron una relación directa entre las dos últimas variables, mientras que el color del ZrN varió desde el amarillo hasta el rojo con la variación de los parámetros reticulares.

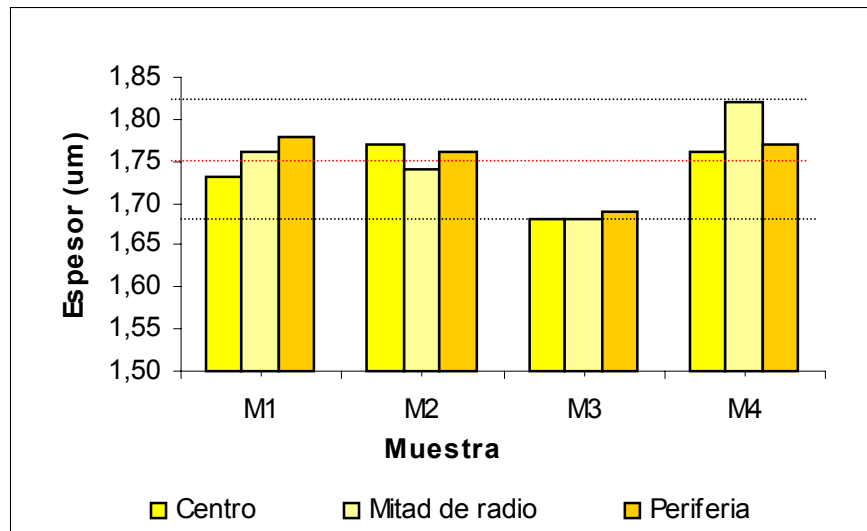
### 3.2.2) Espesor del Recubrimiento (h)

Con el quipo CALOTEST CSEM se realizaron tres huellas sobre el recubrimiento de cada disco, las mismas se ubicaron en dirección radial en el centro, mitad de radio y periferia, tal como se muestra en la Figura 3.2.



**Fig. 3.2 Huellas realizadas para la evaluación del espesor del recubrimiento. (a) ubicación de las huellas en cada probeta, (b) huella o cráter típico obtenido en el recubrimiento. (Mag.50X)**

El espesor en las ubicaciones señaladas, fue determinado y se calculó un espesor promedio (**h**) por muestra. Los resultados de éstas evaluaciones se observan gráficamente en la Figura. 3.3.



**Fig.3.3 Espesor del recubrimiento en muestras representativas del proceso de deposición.**

Los valores de los espesores del recubrimiento y sus dispersiones se indican en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Espesor del Recubrimiento depositado en los Discos.

Muestra	Espesor h (Recubrimiento)		
	Medida ( $\mu\text{m}$ )	Prom. ( $\mu\text{m}$ )	Desv (%)
M1	1,73 1,76 1,78	1,76	1,43
M2	1,77 1,74 1,76	1,76	0,87
M3	1,68 1,68 1,69	1,68	0,34
M4	1,76 1,82 1,77	1,78	1,80
<i>Prom.</i>	1,75		
<i>Desv</i>	0,041		
<i>%Desv</i>	2,37		

De la gráfica y la tabla se aprecia que no hay tendencias significativas desde el núcleo hasta la periferia de los discos que pudieran definir una marcada desuniformidad en el espesor del recubrimiento. El espesor promedio obtenido para todas las muestras fue  $1,75 \mu\text{m}$ , con una desviación de 2,37%. Las desviaciones con respecto a la media del espesor (**h**) para cada disco en particular fueron inferiores al 2%, pero la dispersión general de todos los valores es mayor y similar a la determinada en la evaluación del espesor (**H**) de los discos (substrato + recubrimiento). Esta similitud es indicativa de que en el proceso de deposición las formas y dimensiones de los detalles de la superficie del substrato son reproducidas en el recubrimiento.

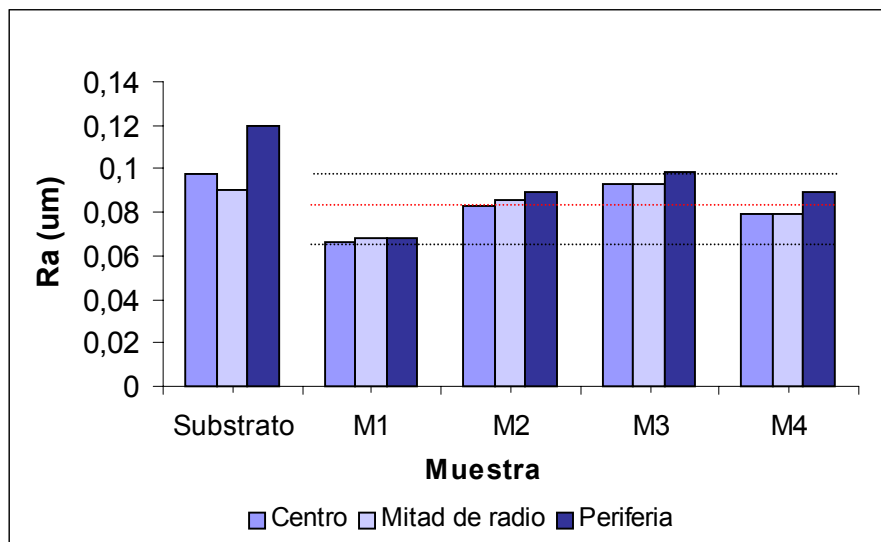
Con relación a las evaluaciones anteriores se puede decir que mediante el proceso DIBMDCC (CFUBMSIP, siglas en inglés), se consiguen recubrimientos muy delgados, de espesor uniforme en cada probeta, así como en varias de ellas simultáneamente; esto parece ocurrir aún cuando los substratos no posean exactamente el mismo espesor. Este comportamiento es lógico, ya que es la velocidad de deposición la que define el espesor del recubrimiento y, generalmente, éste es directamente proporcional a la velocidad a la que se realiza la deposición.

### 3.2.3) Rugosidad Superficial (Ra)

Las mediciones de rugosidad promedio en las distintas ubicaciones sobre las caras de las muestras recubiertas  $(Ra)_r$  se compararon con las del sustrato sin recubrir  $(Ra)_s$  en condición de esmerilado con lija 600. En el recubrimiento y en el sustrato se obtuvo una rugosidad promedio  $(Ra)_r$  de  $0,084 \mu\text{m}$  y de  $(Ra)_s$  de  $0,103 \mu\text{m}$  respectivamente. Estos valores dan como resultado una relación  $(Ra)_s/(Ra)_r$  igual a 1,22. Es decir, que el recubrimiento de ZrN depositado mediante CFUBMSIP mejora la rugosidad original en 1,22 veces.

Por otra parte, se determinaron variaciones entre los valores de rugosidad encontrados en el centro, mitad de radio y periferia de los discos recubiertos, dichas variaciones fueron estimadas a partir de las desviaciones observadas con respecto al valor medio de  $(Ra)_r$  y  $(Ra)_s$  para cada disco. Los valores de estas variaciones oscilaron entre 1,71% y 6,74 %, observándose un leve incremento en la rugosidad hacia la periferia de los discos; pero en todo caso, las variaciones fueron inferiores a las determinadas para el sustrato, el cual mostró una dispersión de 15% en los valores de la rugosidad.

Las variaciones calculadas están representadas en la Figura 3.4 y en la Tabla 3.3, y son indicativas de que con el recubrimiento, se corrigen los accidentes de la morfología superficial del sustrato (ondulado, forma, etc.) los cuales fueron ocasionados por el corte y por los pequeños filos de las partículas de la lija.

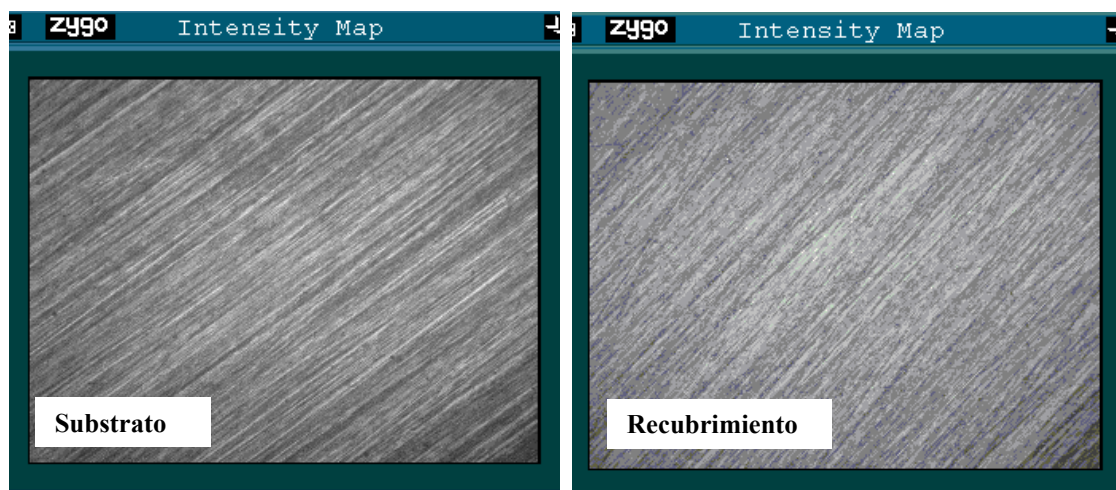


**Fig.3.4 Variación de la Rugosidad del Sustrato y Recubrimiento en muestras representativas de la condición original.**

**Tabla 3.3. Rugosidad Promedio Ra del Substrato y del Recubrimiento.**

Punto de ensayo	Rugosidad Superficial Ra ( $\mu\text{m}$ )				
	Substrato	M1	M2	M3	M4
Centro	0,090	0,066	0,083	0,093	0,079
Mitad radio	0,098	0,068	0,085	0,093	0,089
Periferia	0,123	0,068	0,089	0,099	0,089
<i>Prom</i>	<i>0,103</i>	<i>0,067</i>	<i>0,086</i>	<i>0,095</i>	<i>0,085</i>
<i>Desv.</i>	<i>0,016</i>	<i>0,001</i>	<i>0,003</i>	<i>0,003</i>	<i>0,005</i>
<i>%Desv.</i>	<i>15,15</i>	<i>1,71</i>	<i>3,49</i>	<i>3,65</i>	<i>6,74</i>
<b><i>Prom. General (% desv.)</i></b>	<b><i>0,103 (15%)</i></b>	<b><i>0,084 (13%)</i></b>			

Adicionalmente, se realizaron observaciones a bajo aumento de la apariencia superficial del substrato y del recubrimiento. Esto ayudó a constatar que existe mucha similitud entre las dos superficies (sin recubrimiento y recubierta), ambas mostraron las líneas de lijado como se observa en la Figura 3.5. A grandes rasgos, el recubrimiento copia la morfología general del substrato, pero al observar en detalle, se diferenció una textura un poco más lisa en las muestras recubiertas.

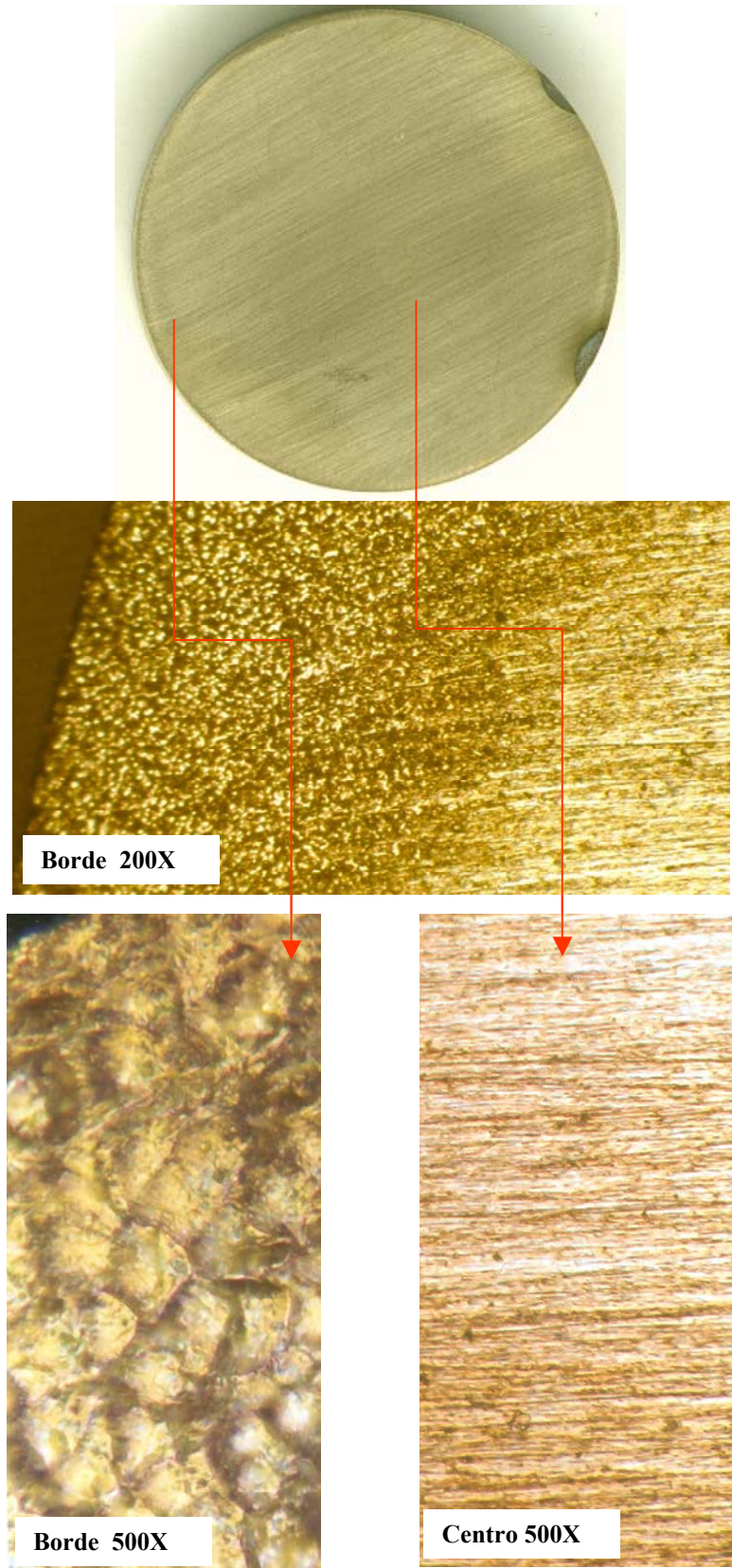


**Fig. 3.5 Imagen del aspecto superficial del substrato y del recubrimiento de ZrN. (Mag. 15X)**

### 3.2.4) Evaluación Superficial por Microscopía Óptica (MO)

Al observar los detalles superficiales mediante microscopía óptica se encontraron diferencias apreciables en cuanto a la estructura superficial observada en la mayor parte del área central y el resto del área comprendida entre la periferia y borde de las probetas. Esto se aprecia en la Figura 3.6.





**Fig.3.6** Imágenes representativas del color y aspecto superficial del borde y centro de las muestras recubiertas. Observación mediante microscopía óptica.



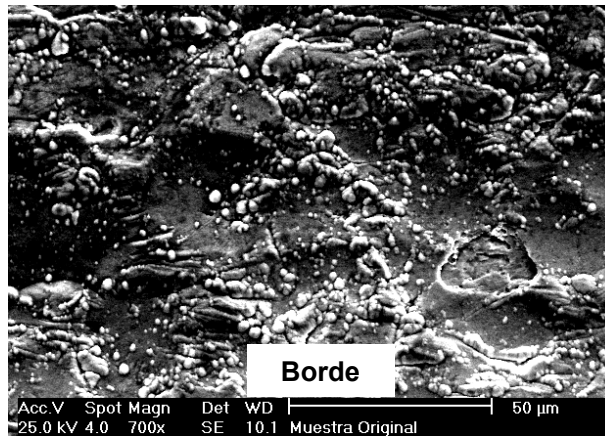
En el área central de las muestras se observó una superficie mayoritariamente lisa con pequeños poros o zonas donde posiblemente ocurrió coalescencia de pequeñas burbujas de gas, que impidieron la nucleación y crecimiento de la película en éstas pequeñas zonas. Sin embargo, al avanzar en la observación desde el núcleo hacia la periferia, se presentó un cambio en la topología, en acercamiento hacia el borde se encontró una zona de morfología totalmente diferente que se distribuye en forma de anillo periférico sobre la cara de los discos recubiertos. Allí se obtuvo un tipo de crecimiento que bajo el microscopio ofrece mayor luminosidad y destaca una estructura granular volumétrica, originada posiblemente por pequeñas variaciones de los parámetros o condiciones de bombardeo en dichas zonas. Otra variable del proceso que pudo influir sobre éste aspecto es el ángulo de incidencia y la energía de los iones, así como la inclinación que hacia esas zonas en particular pudiera haber presentado el sustrato antes de la deposición. Estas peculiaridades morfológicas se pueden observar en la Figura 3.6. y los detalles se discuten con mayor profundidad en la parte siguiente.

### **3.2.5) Evaluación Superficial por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

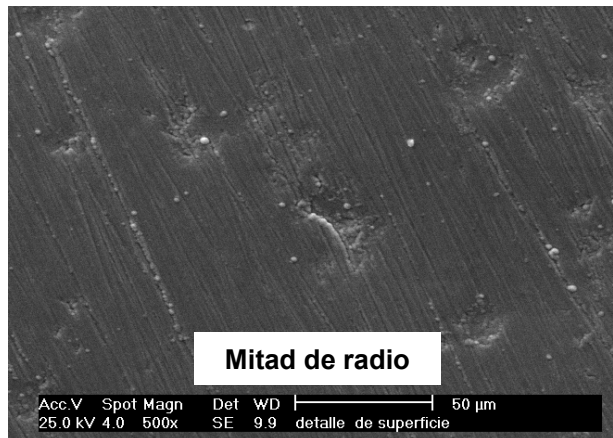
En la Figura 3.7 se muestran fotomicrografías tomadas en el microscopio electrónico de barrido (MEB). En las mismas se observa con mejor definición, los detalles superficiales de la zona periférica, mitad de radio y centro de la superficie recubierta.

En éstas imágenes se aprecia la morfología irregular y rugosa de la zona periférica, la cual presenta una estructura de tipo granular pero con aspecto de pequeñas burbujas colapsadas en el que inclusive se denota poca densidad del recubrimiento. También están presentes otros defectos como partículas y grietas que ponen en evidencia la poca uniformidad y adhesión del recubrimiento en éstas zonas. Sin embargo, la presencia de éstos defectos se circunscribe solo al anillo periférico ya que a mitad de radio se observa solamente la presencia de pequeñas partículas superpuestas y algunos accidentes del sustrato que fueron cubiertos por la película. Estas irregularidades se pueden apreciar en las Figuras 3.7(a) y (b).

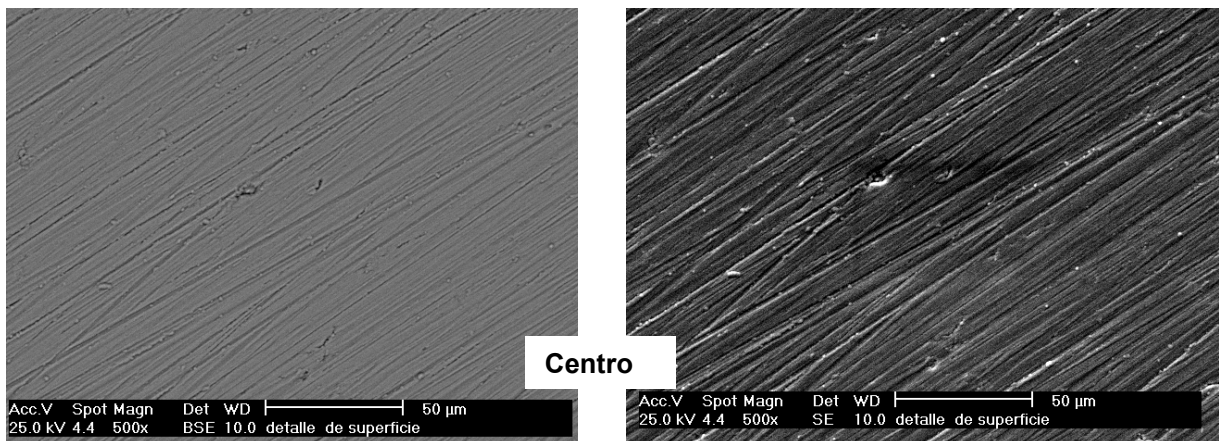
En el centro de las muestras se tomaron dos fotomicrografías a 500X en modalidad de electrones retrodispersados (BSE) y con electrones secundarios (SE), en las mismas se observa la textura del lijado del sustrato suavizada por el recubrimiento, y alguna inhomogeneidad aparece eventualmente en forma de pequeña cavidad de contracción o microporo, tal como se detalla en la Figura 3.7 (c).



(a)



(b)



(c)

**Fig.3.7 Aspectos morfológicos de la condición superficial obtenida en el proceso de deposición. Observación por microscopía electrónica de barrido (MEB) de zonas representativas de la superficie: a) del borde , b) mitad de radio y, c) centro.**

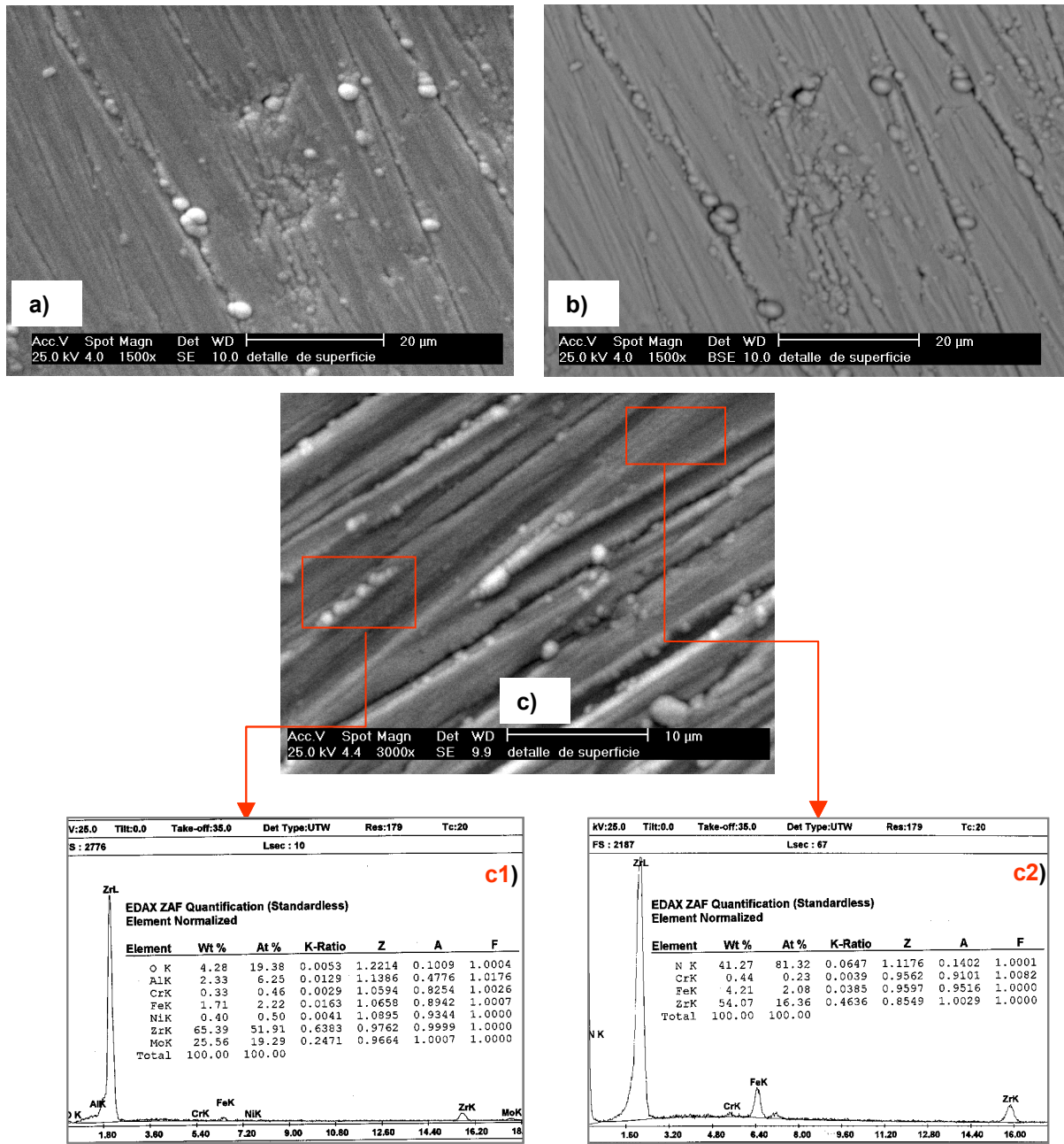
Cabe recordar que el modelo de zonas estructurales explica la morfología de las películas depositadas como función de la presión del gas, el potencial eléctrico y la temperatura del sustrato. Estas variables son las responsables de los procesos de difusión superficial y volumétrica así como de la desabsorción de iones. La dependencia entre las variables del proceso, el gas reactivo y las estructuras del recubrimiento pudieran estar manifestándose en éste proceso, mediante el crecimiento de dos tipos de películas, donde una es de apariencia suave y lisa típica de los nitruros depositados a baja temperatura de deposición mediante el proceso PVD y la otra es rugosa, poco densa y abrupta a nivel microscópico, cuyo origen pudiera estar relacionado a elevaciones locales de temperatura y variaciones en la densidad del plasma producto de alguna desuniformidad en el potencial eléctrico del sustrato, o a cargas transitorias y localizadas que ocurren en algunas zonas preferenciales del sustrato. Inclusive, no es descartable la ocurrencia de un rebombardeo localizado, el cual puede suceder por incremento de temperatura o por variaciones del campo magnético y flujo de iones en esas zonas. Ello pudiera incrementar el bombardeo y la energía de los iones depositados, que una vez energizados vuelven a impactar sobre la superficie recubierta pero con ángulos de incidencia diferentes.

### **3.3) CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL SISTEMA ZrN-1045**

#### **3.3.1) Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microanálisis (EDAX) y Difracción de Rayos X (EDX).**

*Análisis en la Cara Recubierta de los Discos (Area Superficial):* En las Figuras. 3.8 (a) y (b), se detallan aún a mayores aumentos (1500X en modalidad BSE y SE) las zonas comprendidas entre la mitad del radio y el centro de las probetas. En las imágenes se presentan detalles del recubrimiento y la forma como el mismo se deposita en los canales inicialmente labrados por la lija en el sustrato. También se observaron pequeños corpúsculos de dimensiones entre 0,5-3,5  $\mu\text{m}$  de diámetro, distribuidos de manera aleatoria sobre toda la superficie.

La Figura 3.8 (c ) es una fotomicrografía tomada a 3000X en modalidad de electrones secundarios (SE), en la misma se indican las zonas donde se realizó el microanálisis (EDAX) y las Figuras. 3.8 (c1) y (c2) muestran ejemplos de resultados típicos obtenidos en éstos microanálisis.



**Fig.3.8** Imágenes MEB de la superficie del recubrimiento y composición (EDAX) del recubrimiento y de las partículas superficiales.

a) Imagen SE a 1500X, b) Imagen BSE a 1500X, c) Imagen SE a 3000X, c1) Composición de corpúsculos o partículas y c2) Composición del recubrimiento.

Al realizar microanálisis (EDAX) en el recubrimiento se encontró una composición de Zr entre 54,07 y 58,47 % w (16,36-18,16 % at) y de N entre 40,12 y 41,27 % w (81,13-81,32 % at.), y debido al poco espesor del recubrimiento, también se captaron elementos como Fe y Cr presentes en el sustrato.

A fin de indagar la composición de los corpúsculos observados, también se les realizó microanálisis y se encontró una composición diferente a la obtenida en el recubrimiento. Los elementos principales de éstos corpúsculos fueron Zr, Mo y O, lo cual hace pensar que se trata de óxidos complejos ricos en los elementos Zr y Mo. La presencia del elemento oxígeno posiblemente obedece a óxidos formados posterior al lijado final, y a pesar del bombardeo de limpieza llevado a cabo previo a la deposición, algunas zonas de la superficie quedaron con restos de estos óxidos.

A partir de los resultados de los microanálisis se estimó que la relación estequiométrica N:Zr (% at.) oscila entre 4,41 y 4,97 en la superficie. Estas relaciones indican que en el recubrimiento no se alcanza la estequiometría estándar del ZrN puro, el cual es un compuesto termodinámicamente estable, con propiedades metálicas y estructura cristalina de tipo FCC similar a la del NaCl.

La relación N:Zr obtenida mediante la técnica de microanálisis en este estudio, no aporta los resultados esperados, tal como si ha sido reportado por otros autores [4, 12, 62-64] quienes han conseguido relaciones cercanas (58,41% at. Zr y 41,59 % at. N) a la estequiometría esperada, la cual debía ser 1:1 (50% at. Zr y 50% at. N).

El origen de las discrepancias de los valores estequiométricos puede obedecer a dos posibles razones: por una parte, a la imprecisión de la técnica de análisis, y por otra, a las variables del proceso de deposición.

En cuanto a la técnica de análisis, se sabe que mediante ésta se realiza un análisis de carácter puntual que puede no ser representativo de la totalidad de la composición, y además, la técnica no es de alta precisión en cuanto a los porcentajes que se obtienen, ya que se trata de una evaluación semi-cuantitativa.

En el caso del proceso de deposición, las discrepancias de los valores esta muy relacionado al potencial eléctrico, al gas reactivo y a la temperatura que se genere durante el proceso de deposición. *L. Pichon,*

*et al.* [62-64], han observado que en la deposición de ZrN, utilizando la técnica de deposición llamada Bombardeo con Doble Haz de Iones (DIBS) y mezcla reactiva (N<sub>2</sub>+Ar), las deposiciones llevadas a cabo a temperatura ambiente y con una baja energía (50 eV), dieron como resultado el compuesto Zr<sub>1</sub>N<sub>1</sub>, mientras que utilizando alta energía (100 eV), la razón de N:Zr se incrementó a 1.4, obteniéndose Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mientras que a mayor energía (200 eV), utilizando nitrógeno puro, obtuvieron Zr<sub>1</sub>N<sub>1,8</sub> que es un compuesto aislante, transparente y de propiedades físicas cercanas a la del Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Por otra parte, otros autores también han observado que la disminución de temperatura favorece una alta relación estequiométrica de N:Zr y cuando el argón es adicionado en el flujo reactivo, la composición se acerca más a la del compuesto estable ZrN. La dilución del nitrógeno en argón disminuye la incidencia de los iones nitrógeno en el flujo y esto resulta en una disminución de la razón N:Zr en la película. Así mismo, el bombardeo mediante iones de argón también favorece la difusión atómica al transferirse la energía cinética de los iones hasta el recubrimiento en formación, conllevando a la formación de compuestos más estables. Sin embargo, al utilizar argón también se disminuye la presión parcial del nitrógeno en la cámara de deposición y de ésta manera, ocurre una disminución de la pasivación de la superficie de los blancos utilizados como fuentes; es decir, la tasa de emisión desde los blancos de zirconio se incrementa y la deposición de Zr también. Esta pudiera ser la razón por la cual no se consigue la relación esperada de N:Zr en el recubrimiento.

Para éste caso de estudio, los resultados arrojados por los microanálisis (EDAX) permitieron establecer que bajo las condiciones de presión y voltaje utilizados en el proceso de deposición, la fórmula de los compuestos obtenidos en el recubrimiento debe ser aproximada a la señalada en la tabla siguiente:

**Tabla 3.4. Composición del Recubrimiento**

Zona	Composición				Relación N/Zr	Fórmula Química	Presión (mmTorr)	Voltaje (eV)
	% Atómico N	(% en peso) Zr	Mo	O				
<i>Recubrimiento</i>	81,32 (41,27)	16,36 (54,07)	-	-	4,97 (0,76)	ZrN <sub>5</sub>	1-3	50-60
	81,13 (40,12)	18,16 (58,47)	-	-	4,41 (0,69)	ZrN <sub>4,4</sub>		
<i>Partículas</i>	-	51,91 (65,39)	19,29 (25,56)	19,38 (4,28)	-	ZrMo <sub>0,37</sub> O <sub>0,37</sub>		

Es obvio a partir de la tabla, que las formulas de los compuestos formados no se corresponden a lo esperado, sin embargo, los mismos autores señalados anteriormente, hicieron simulaciones variando los parámetros de deposición y encontraron modulaciones composicionales en el recubrimiento que en forma gradual variaban desde el exterior hacia el interior en forma de multicapa, encontrándose  $Zr_1N_{2,6}$  en la parte externa del recubrimiento y  $Zr_1N_{0,92}$  en la parte inferior, mientras que en el intermedio, encontraron  $Zr_1N_{1,1}$  y  $Zr_1N_{1,2}$ . Para éste caso de estudio, se detectaron variaciones de la composición a través del espesor, los microanálisis realizados en distintos puntos de la sección transversal del espesor se discuten más adelante.

En cuanto a la formación de corpúsculos o partículas ricas en zirconio y la subsiguiente incorporación de las mismas a la película, ha sido bien documentada por *Johnson y Randhawa* [65] y *Daalder* [65]. En general, estas ocurrencias se consideran como defectos del proceso de deposición. La formación de los mismos sobre la película de ZrN, pudiera obedecer a dos posibles razones: por una parte, a la alta reactividad del Zr y al alto valor negativo de calor de solución del nitrógeno en presencia de zirconio y por otra, a la posible tendencia a que se produzcan pequeños arcos en áreas localizadas sobre la superficie de las fuentes de iones, produciéndose pozos localizados de material fundido que luego son proyectados como pequeñas gotas que caen y se incorporan a la superficie [10].

En otros casos, los defectos se forman mediante reacciones que ocurren entre los iones procedentes de la limpieza del sustrato y de los elementos a depositar cuando estos están en su ruta hacia el sustrato. Estas reacciones producen los compuestos químicos en el plasma, los cuales una vez formados, se incorporaron a la superficie del recubrimiento.

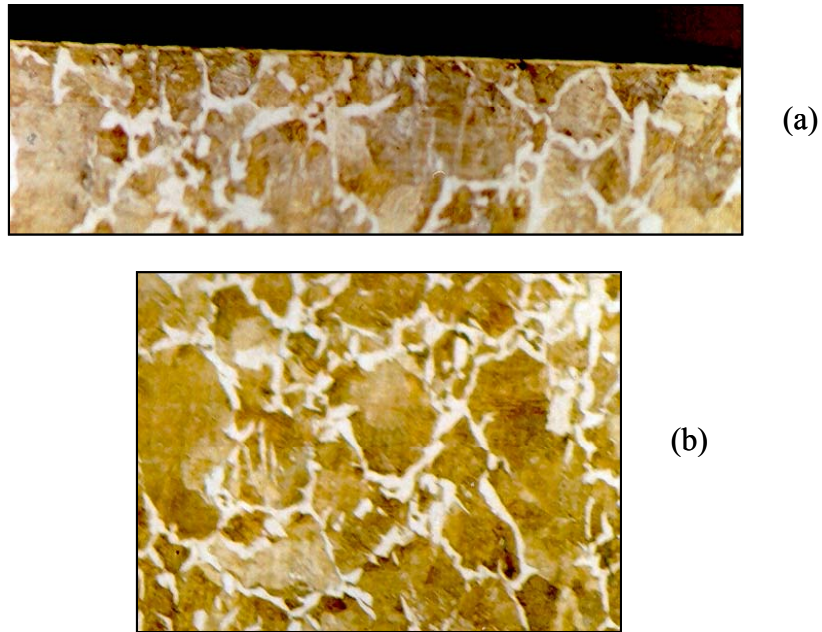
Es evidente que la ocurrencia de los defectos anteriores debe incidir negativamente en la rugosidad, en la pérdida de adhesión localizada y debe además contribuir en la formación de porosidades debido a mecanismos de auto-repulsión [8]. Todas estas ocurrencias inciden en el detrimento de las características tribológicas del recubrimiento y solo pueden ser limitadas mediante el adecuado control de los parámetros de deposición. No pocos autores han coincidido en señalar que cuando se incrementa la velocidad de deposición en los procesos PVD para aminorar los costos, se producen superficies rugosas que exhiben pequeñas gotas (droplets) sobre su superficie [1].

***Análisis en la Sección Transversal (corte a través del espesor del recubrimiento):*** Las Figuras. 3.9 y 3.10 son imágenes (MO) de la microestructura evaluada en la sección transversal de los discos. En ellas se observa que fue difícil detallar la microestructura del recubrimiento debido al poco espesor del mismo, sin embargo, se pudo observar una interface recubrimiento-substrato bien definida, en la que destacan pequeñas irregularidades en el contorno superficial del substrato al cual se acopla perfectamente el recubrimiento. Adicionalmente, se pudo observar claramente la microestructura del substrato constituida mayoritariamente de ferrita y perlita laminar fina.

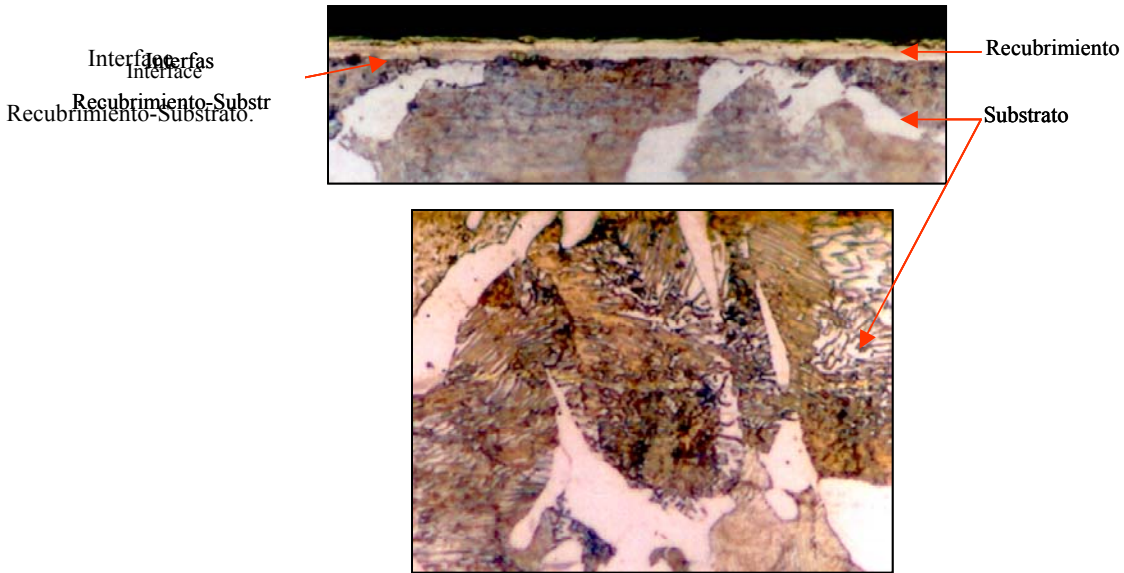
La Figura 3.11 (a) es una fotomicrografía (MEB) tomada a 1000X de la estructura observada en la sección transversal del sistema recubrimiento-substrato luego de ser fracturado mediante impacto. El recubrimiento rompió de manera irregular, mostrando en algunos casos un tipo de fractura dúctil ya que se observó deformación plástica en el mismo y este se mantuvo bien adherido después de la fractura aún cuando el substrato presentó deformación plástica severa. Este comportamiento es indicativo de que el sistema es capaz de absorber energía en el impacto. Sin embargo, en otras zonas se observó fractura sin deformación del recubrimiento, encontrándose pequeñas áreas de substrato totalmente descubiertas por desprendimiento del mismo, esto es destacado en la fotomicrografía tomada a 5000X, en la Figura 3.11 (b).

En las Figuras. 3.11 (c) y 3.11 (d) donde se muestran imágenes tomadas a 15000X, se puede detallar en la superficie externa o superior de la sección transversal del recubrimiento, una morfología (redondeada) que ha sido denominada por muchos autores como de *coliflor* (cauliflower structure), la misma es típica de los procesos de deposición de nitruros llevados a cabo a baja temperatura mediante Bombardeo en Magnetrón, asistido por Iones (MSIP) [67]. En el interior del recubrimiento se observa una estructura de granos columnares con pocos orificios o espacios vacíos entre las columnas, lo cual puede ser atribuido a una alta densidad iónica típica de las deposiciones llevadas a cabo mediante Bombardeo en Magnetrón Desbalanceado de campo cerrado (CFUMS). Sin embargo, en éste caso se supone que hubo poca difusión o movilidad atómica durante el crecimiento de la película, ya que no se llegó a superar la baja densidad entre las fronteras de los granos columnares. Es por esto que a pesar de no observarse orificios, aún se observan límites o fronteras que separan los granos columnares unos de otros.

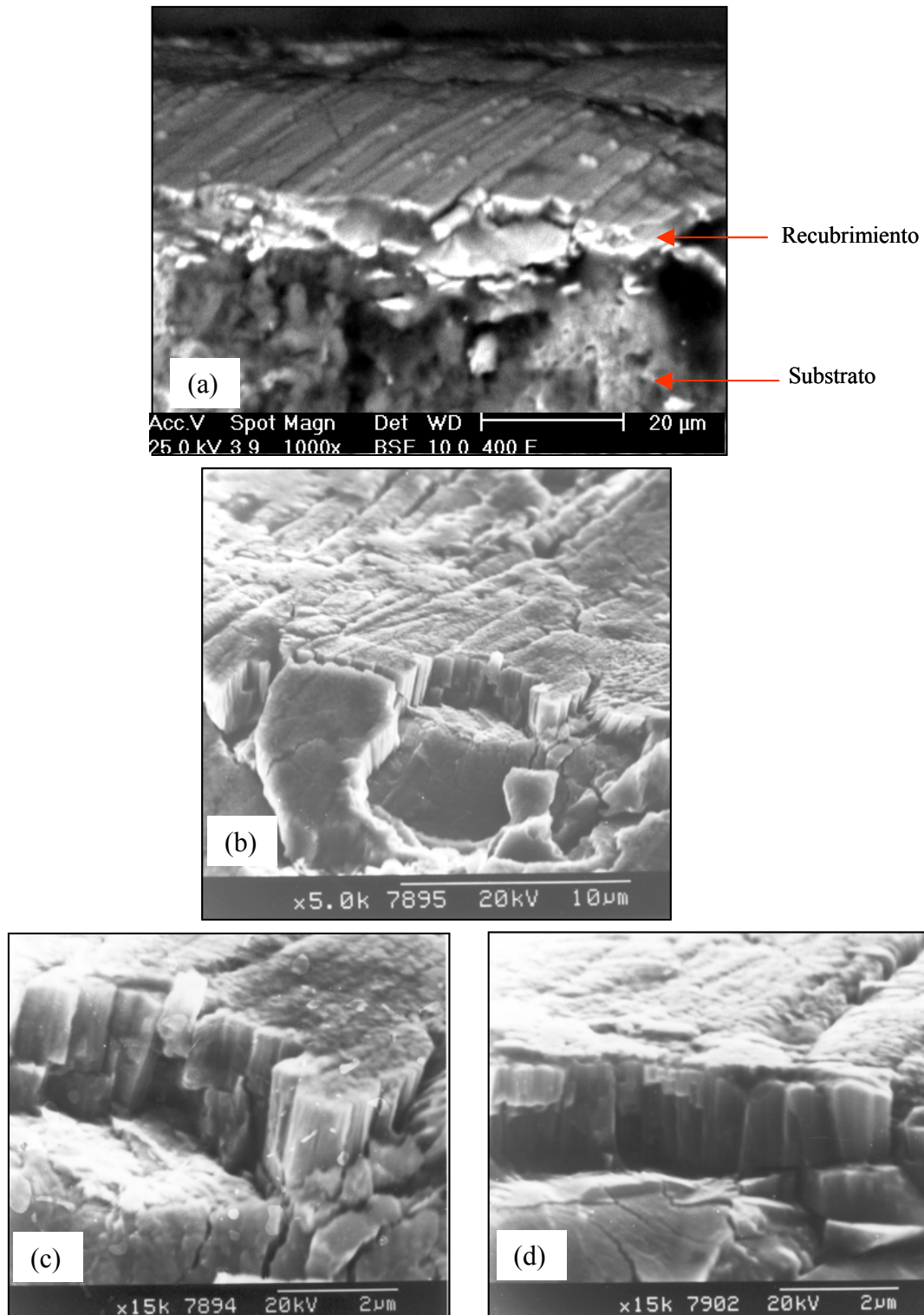




**Fig.3.9** Microestructura de la sección transversal del sistema recubrimiento-substrato a) borde, b) centro. Observación mediante microscopía óptica (MO). Mag. 200X



**Fig.3.10** Microestructura de la sección transversal del sistema recubrimiento-substrato. a) borde, b) centro. Observación mediante microscopía óptica (MO). Mag. 800X



**Fig. 3.11 Fractografías del sistema recubrimiento-substrato. Imágenes MEB tomadas a diferentes aumentos.**

(a) Fractura en la sección transversal del sistema recubrimiento-substrato a 1000 X. (b) Estructura típica del recubrimiento producido mediante CFUBMSIP, observación a 5000X. (c) y (d) Diferentes zonas de la fractura del recubrimiento en donde se detalla la estructura de granos columnares, observación a 15000X.

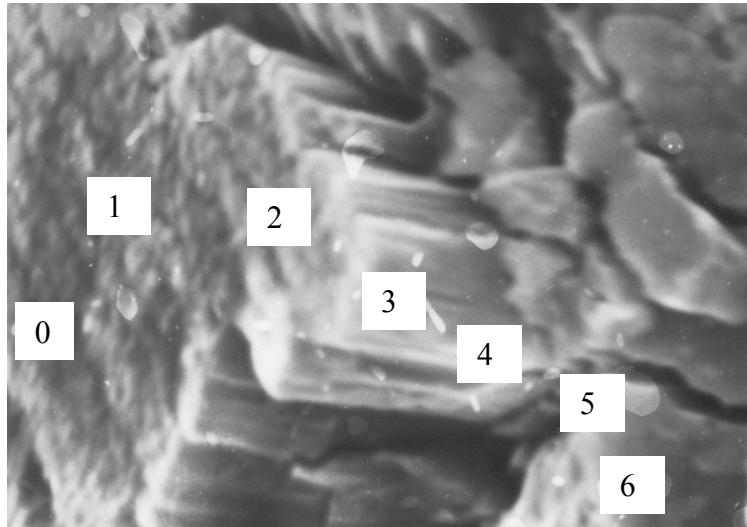
En virtud de los parámetros de deposición (temperatura y presión) y de la estructura general observada, los recubrimientos obtenidos en este estudio se pueden definir como tipo T1 en el Modelo de Zonas Estructurales de Thornton. La clasificación T consiste de un denso arreglo de granos fibrosos pobremente definidos, sin muchos espacios vacíos entre sus fronteras y el índice 1, indica que la morfología ha sido promovida por la rugosidad del sustrato [1].

**Análisis en la Interface Recubrimiento-Substrato (composición a través del espesor del recubrimiento):** De los espectros EDAX tomados en diferentes puntos a través del espesor del sistema ZrN-1045 se generaron perfiles de composición considerando los elementos de mayor abundancia en cada punto. Aunque la data es de naturaleza cualitativa, ha servido para tener una idea de la transición de los elementos presentes desde el extremo superior o externo del recubrimiento, hasta el sustrato. Las concentraciones de los elementos en cada ubicación se indican en la Tabla 3.5, mientras que en la Figura 3.12 (a) y (b) se muestra la ubicación aproximada y concentración de los puntos analizados.

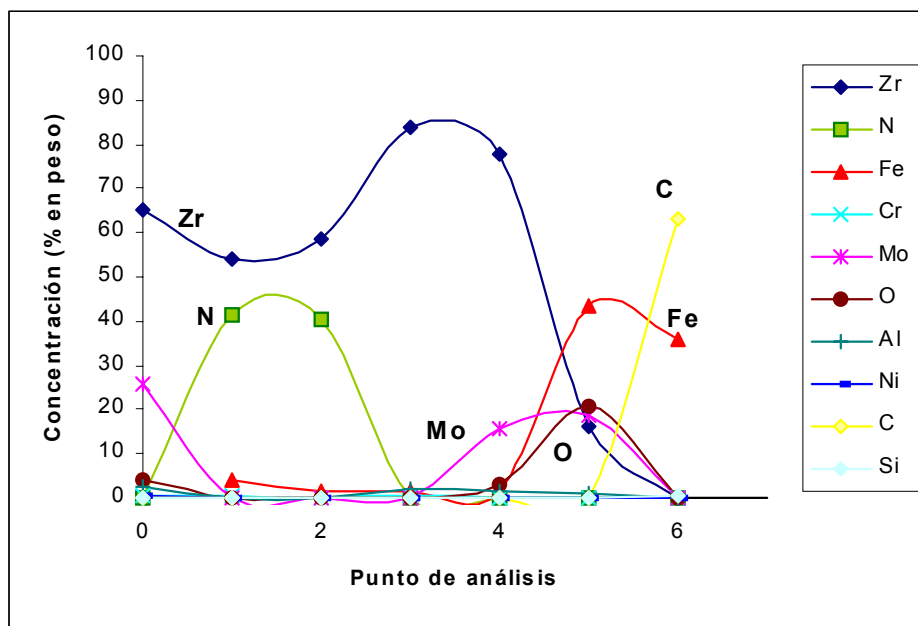
**Tabla 3.5. Concentración (%Wt) de Elementos Químicos a través del Espesor.**

Zona	Punto	Elementos (% en Peso)									
		Zr	N	Fe	Cr	Mo	O	Al	Ni	C	Si
<i>Partículas superficiales</i>	0	65,39	0	1,71	0,33	25,56	4,28	2,33	0,4	0	0
<i>Zona externa Recu</i>	1	54,07	41,27	4,21	0,44	0	0	0	0	0	0
<i>Zona Interna Recu.</i>	2	58,47	40,22	1,41	0	0	0	0	0	0	0
<i>Fin Intercapa</i>	3	84,40	0	1,52	0,33	11,50	0	2	0,25	0	0
<i>Intercapa</i>	4	77,56	0	1,68	0,17	15,74	3,07	1,61	0,16	0	0
<i>Interface</i>	5	16,28	0	43,30	0,18	18,86	20,54	0,76	0,07	0	0
<i>Substrato</i>	6	0	0	35,65	0,12	0	0	0	0	63	0,56

En la Figura 3.12 (b) se preparó un perfil de la composición a través del espesor del recubrimiento utilizando los datos de la Tabla 3.5. En el perfil destaca en primera instancia, el comportamiento de los elementos Zr y N cuyas concentraciones varían a medida que se avanza hacia la zona media del recubrimiento donde la concentración de nitrógeno se extingue, pero la del Zr aumenta notablemente para luego desaparecer en la interface. Aproximadamente en la zona media del recubrimiento queda identificada la finalización de la etapa de pre-deposición al detectarse Mo, este elemento alcanza su máxima concentración a medio camino entre la interface y la mitad del espesor del recubrimiento. Hay que recordar que éste elemento fue pre-depositado como intercapa durante el proceso.



(a)



(b)

**Fig. 3.12** Distribución de elementos químicos en diferentes puntos a través del espesor del sistema ZrN-1045. (a) Puntos donde se tomaron las composiciones químicas (microanálisis EDAX) y (b) Concentraciones de elementos en los distintos puntos.

En segunda instancia, destaca el hecho que en la interface aparecen otros elementos distintos a los esperados, identificándose O, Al y Fe. La presencia de éstos elementos y su ubicación en la cercanía de la interface indica que la limpieza previa no fue efectiva en la remoción de óxidos nativos en la superficie del sustrato, o que estos y otros, se formaron durante la evacuación de la cámara de vacío o durante la limpieza previa con argón, la cual no fue suficiente para eliminarlos. Al pasar al sustrato, solo se detectaron los elementos típicos del acero, como son Fe, C y residuales de Cr, Ni y Mo.

Es importante destacar que las variaciones de N y Zr en el recubrimiento (puntos 0,1,2,3 y 4 en la Figura 3.12), y en especial la ausencia de nitrógeno en algunas zonas, puede estar relacionado con reacciones químicas donde el oxígeno (libre o combinado) presente en la superficie del sustrato, interactúa con el ZrN y propicia la transformación del nitruro a oxinitruro en zonas localizadas. Esta transformación puede activarse por un incremento de temperatura y es acompañada por la evolución de nitrógeno ( $N_2$ ), el cual es liberado y sale hacia la atmósfera de la cámara [93]. Esta podría ser la causa por la cual se consiguen puntos donde el nitrógeno es mínimo pero sin embargo el zirconio es abundante.

**Análisis del Recubrimiento mediante Difracción de Rayos X (XRD):** Mediante la difracción de rayos-X se logró obtener un patrón característico de las fases presentes en el recubrimiento depositado. El patrón general se muestra en la Figura 3.13.

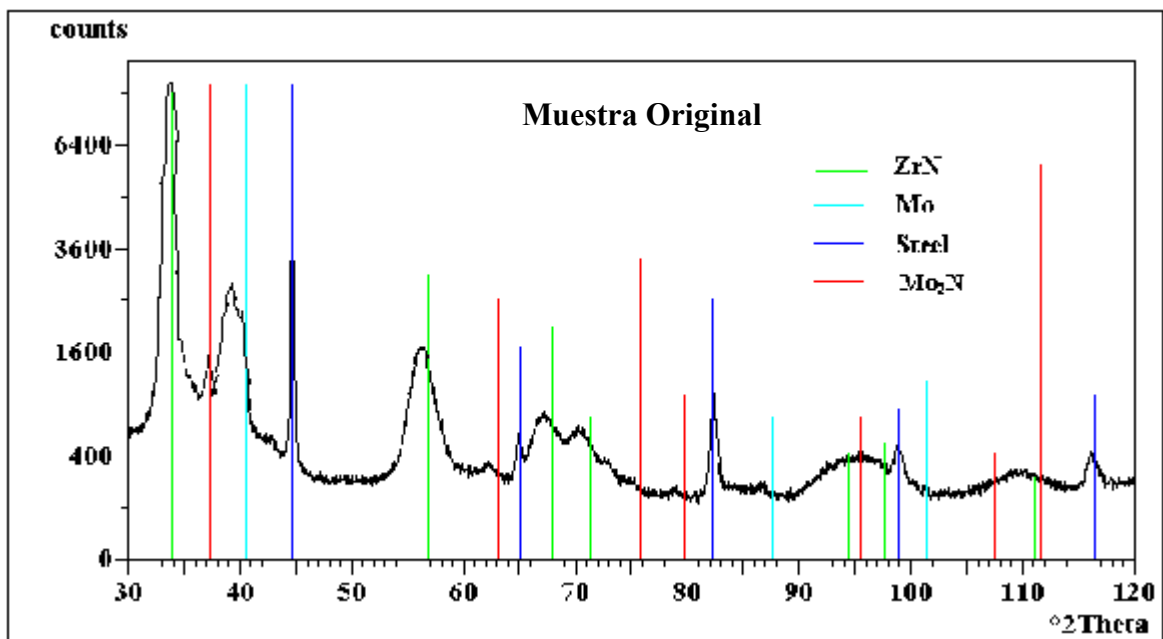


Fig. 3.13 Patrón general XRD de las fases presentes en el recubrimiento depositado sobre acero AISI 1045.

Al analizar el patrón de la Figura 3.13 se determinó que el recubrimiento depositado está constituido principalmente de un compuesto de ZrN, que presenta una estructura FCC, según lo indican las posiciones angulares ( $2\theta$ ) de los picos indicados en color verde, ubicados los siguientes ángulos  $2\theta$ :  $34^\circ$ ,  $39^\circ$ ,  $56,5^\circ$ ,  $68^\circ$ ,  $71,2^\circ$  y  $84,7^\circ$ . Sin embargo, el patrón se presenta desplazado hacia valores  $2\theta$  más bajos que los correspondientes a los valores teóricos del ZrN puro. Este resultado indica que la constante reticular (parámetro de red) del recubrimiento es mayor que la esperada (0,4574 nm [94]) para el ZrN.

La variación de la constante de red pudo haber sido producida por una estequiometría de N superior a la esperada [94], lo cual podría confirmar la validez de los resultados obtenidos a partir de los microanálisis realizados vía EDAX en el recubrimiento, presentados previamente en las Tablas 3.4 y 3.5.

La variación del parámetro reticular también puede producirse por la incorporación de otros átomos (como argón, hierro, etc.) hacia la película en crecimiento. Adicionalmente, las modificaciones de los parámetros reticulares conllevan a modificaciones del estado de tensiones internas del recubrimiento y por ello, los valores bajos de  $2\theta$  también son indicativos de la presencia de tensiones residuales compresivas producidas durante el proceso de deposición.

En el espectro general de la Figura 3.13 también existe una clara evidencia de una fase de  $\text{Mo}_2\text{N}$  con estructura FCC, ésta es indicada por los picos en color rojo que se ubican en las siguientes posiciones  $2\theta$ :  $37,04^\circ$ ,  $43,5^\circ$ ,  $62,2^\circ$ ,  $75^\circ$  y  $79^\circ$ . En éste caso, de nuevo los picos están desplazados hacia ángulos menores, lo cual puede ser indicativo de la presencia de tensiones compresivas, ó de la inserción de átomos de Zr que ocupan sitios del Mo en la red. Este último elemento también fue detectado y la evidencia de su presencia está representada por los picos que se presentan en color azul claro, ocupando las posiciones  $40,5^\circ$  y  $58,7^\circ$  de ángulo  $2\theta$  en el patrón de difracción. Finalmente, los picos representativos del sustrato de acero (steel) se presentan en color azul marino en las posiciones  $45,7^\circ$ ,  $65^\circ$  y  $82^\circ$ .

### 3.4) CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA DEL SISTEMA ZrN-1045

#### 3.4.1) Dureza del Sistema ZrN-1045

A fin de entender la respuesta del recubrimiento bajo la acción de una carga puntual y penetrante, se realizó ensayo de dureza en muestras del substrato sin recubrimiento y recubierto con ZrN. En ésta parte se reporta la dureza  $H_s$  del substrato, la dureza compuesta o aparente del sistema recubrimiento-substrato  $H_c$ , y la dureza  $H_r$  o intrínseca del recubrimiento.

La dureza  $H_r$  fue calculada a partir de la aproximación desarrollada en el modelo de Jonsson-Hogmark, también conocida como ecuación del modelo J-H [3]. Este modelo considera que tanto la dureza del recubrimiento  $H_r$ , como la del substrato  $H_s$ , contribuyen en la dureza compuesta  $H_c$ . Las contribuciones individuales del recubrimiento y del substrato son dadas por las fracciones de áreas del recubrimiento y substrato que soportan la carga aplicada. Por consiguiente, la dureza del conjunto recubrimiento-substrato se expresa como:

$$H_c = \left( \frac{A_r}{A_r + A_s} \right) H_r + \left( \frac{A_s}{A_r + A_s} \right) H_s \quad (24)$$

Donde:  $A_r$  y  $A_s$  son respectivamente las áreas del recubrimiento y substrato. Estas pueden calcularse a partir de las dimensiones de la huella de dureza.

En la expresión anterior se asume que la fracción del área del recubrimiento,  $A_r/(A_r+A_s)$ , se relaciona con una proporción del espesor  $t$  del recubrimiento por medio de una expresión polinómica de la forma siguiente:

$$\left( \frac{A_r}{A_r + A_s} \right) = 2C \left( \frac{t}{D} \right) - C^2 \left( \frac{t}{D} \right)^2 \quad (25)$$

Donde:  $C$  corresponde a las soluciones o raíces  $C_1$  y  $C_2$  de la expresión (25), la cual es una ecuación cuadrática o de segundo grado.

$D$  es la profundidad de la huella, cuyo valor se asume ser aproximado a la séptima parte de la diagonal promedio ( $d$ ) de la huella de dureza.

Al substituir la expresión (25) en la expresión (24), y despejando  $H_r$ , se obtiene la ecuación del modelo J-H que permite determinar la dureza del recubrimiento. La ecuación es la siguiente:

$$H_r = H_s + \frac{H_c - H_s}{2C_2(t/D) - C_2^2(t/D)^2} \quad (26)$$

Donde:  $C_2$ , es constante, cuyo valor osciló entre 0,14 y 0,53 para las muestras ensayadas en condición original, aplicando cargas de 50, 100 y 200 gr.  $D$ , es la séptima parte de la diagonal promedio ( $D=d/7$ ), y  $t$ , es el espesor de la película en  $\mu\text{m}$ .

En la Tabla 3.6 se muestran los resultados obtenidos al emplear cargas de 50, 100 y 200 gr en el ensayo Vickers (HV). También se reporta la dureza compuesta Knoop (HK), la cual fue evaluada empleando carga de 50 gr y luego fue convertida a dureza Vickers (HV\*). Cada valor de dureza indicado en la tabla corresponde al promedio de diez huellas de dureza.

**Tabla 3.6. Resultado de los Ensayos de Dureza en el Sistema en Condición Original.**

Tipo de Ensayo	Dureza Vickers						Dureza Knoop			
	50 gr		100 gr		200 gr.		50 gr			
	HV	GPa	HV	GPa	HV	GPa	HK	HV*	GPa	
<i>Dureza Sustrato <math>H_s</math></i>	358,23	3,5	303,33	3,0	299,55	2,9				
<i>Dureza Compuesta <math>H_c</math></i>	737,52	7,3	612,94	6,0	455,92	4,5	1527	1475	15,0	14,5*
<i>Dureza Recubrimiento <math>H_r</math></i>	1578	15,5	1299	12,7	802,30	7,9				

\* Dureza Knoop convertida a Vickers.

Aún cuando no existe un método general para convertir con precisión el número de dureza Knoop a Vickers, o a cualquier otra escala de dureza, se pueden hacer conversiones con fines comparativos. En el mejor de los casos, las conversiones son aproximaciones basadas en resultados de pruebas donde se utiliza el mismo tipo de penetrador y carga en materiales distintos, o penetradores distintos en materiales similares ensayados bajo la misma carga [95]. Para el caso de la conversión de número de dureza Knoop a Vickers realizada en éste estudio, se consideraron las dos posibilidades anteriores. Primero, se construyó una curva de relación entre los números de dureza Vickers (HV) y Knoop (HK) obtenidos a partir de ensayos realizados en una variedad de materiales. A partir de la curva se determinó la expresión analítica que describe el comportamiento de la correlación, y ésta se utilizó para determinar la aproximación de dureza Vickers (HV\*), equivalente a la dureza Knoop (HK) evaluada en el ensayo con penetrador Knoop y 50 gr de carga. En la Figura 3.14 se muestra la gráfica de correlación y se indica la ecuación que mejor describe ( $R^2=0,9919$ ) la relación entre los números de



durezas HV y HK. También se indica el valor de HV\* equivalente a la dureza Hk evaluada en el compósito ZrN en su condición original.

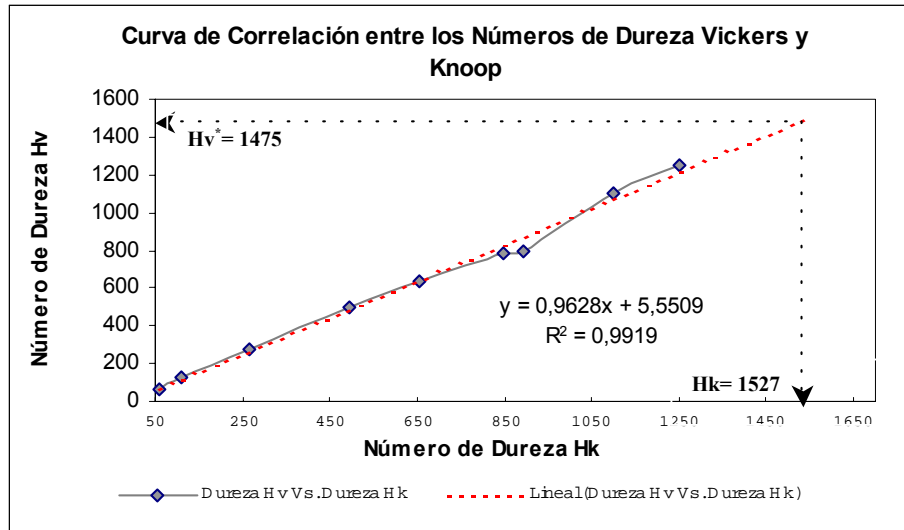


Fig. 3.14 Curva de correlación entre los números de dureza Vickers (HV) y Knoop (HK).

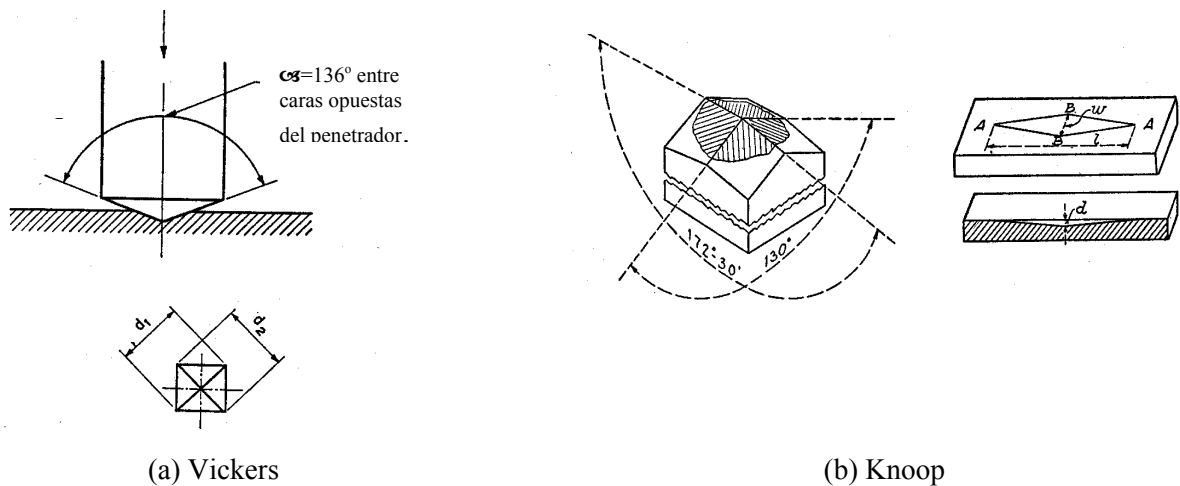
En segundo lugar, se realizó un cálculo a partir de las expresiones (27) y (28) establecidas para determinar los números de durezas HV y HK a partir de la carga  $P$  y el área proyectada  $A_p$ .

$$Hv = \frac{P}{A_p} = \frac{P}{d^2 C_{p_v}} = \frac{1,8544P}{d^2} \quad (27)$$

$$Hk = \frac{P}{A_p} = \frac{P}{l^2 C_{p_k}} = \frac{14,2P}{l^2} \quad (28)$$

El área  $A_p$  es definida por la forma y dimensiones de la huella, tal como se indica en la Figura 3.15.  $C_{p_v}$  y  $C_{p_k}$ , son constantes del penetrador Vickers y Knoop respectivamente. El área  $A_p$ , puede evaluarse a partir del largo de la diagonal  $l$  ó  $d$  y de la constante correspondiente para cada caso. La constante  $C_{p_v}$ , relaciona el área  $A_p$  de la huella Vickers con la diagonal promedio  $d$  y con el ángulo  $\alpha$  de  $136^\circ$  que se presenta en las caras del penetrador piramidal de diamante utilizado para la indentación.

La constante  $C_{p_k}$  relaciona la longitud de la diagonal mayor  $l$ , con el área  $A_p$  correspondiente al volumen desplazado por un penetrador Knoop estándar o normalizado. El penetrador estándar de mayor uso presenta un ángulo longitudinal  $\alpha$  de  $172^\circ$  entre las caras de la longitud, y un ángulo transversal  $\beta$  de  $130^\circ$  entre caras transversales, además posee una relación de longitud/ancho de huella  $l/w = 7$  y una relación de largo/penetración  $l/d = 30$ , tal como se muestra en la Figura 3.15.



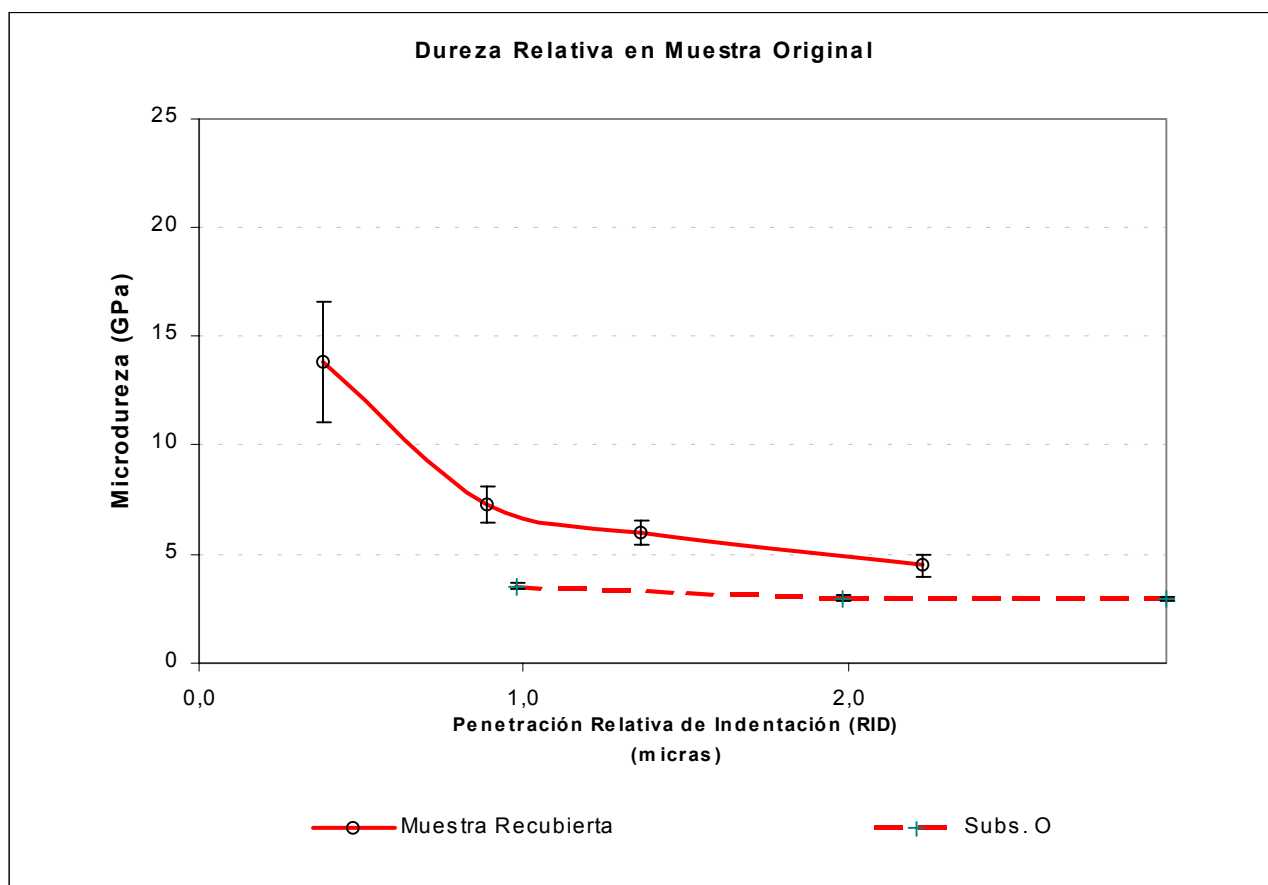
**Fig. 3.15 Forma del penetrador y huellas obtenidas en los ensayos de microdureza Vickers (HV) y Knoop (HK).**

Para la conversión, se asumió que los volúmenes de las huellas ocasionadas por uno u otro penetrador son constantes pero de forma y dimensiones distintas. Suponiendo a la vez, que las áreas de huellas podían ser equivalentes, mediante la expresión (28) se calculó el área y dimensiones de las huellas Knoop, utilizando los valores de HK y de la carga de 50 gr. Con los valores de área  $A_p$  de huella Knoop, se calculó la diagonal promedio  $d$  y el valor de la huella Vickers equivalente (HV\*), utilizando para ello la expresión (27). Los valores obtenidos para esta conversión (HK= 1527, HV\* = 1404,21) resultaron ser levemente inferiores (4,79 %) a los valores obtenidos a partir de la gráfica (HK=1527, HV\* = 1475) mostrada en la Figura 3.14.

Al volver la atención a los resultados de la Tabla 3.6, se puede observar que el recubrimiento de ZrN depositado sobre el acero AISI 1045 constituye un sistema donde una película dura es depositada sobre un substrato blando. La película de ZrN confiere mayor dureza al sistema y esto se evidencia a partir de los valores de dureza compuesta  $H_c$ , las cuales resultaron ser mayor a la dureza del substrato  $H_s$ .

Los valores de dureza intrínseca  $H_r$  del recubrimiento de ZrN obtenidos utilizando el modelo de J-H, permiten afirmar que el recubrimiento posee dureza de 15,48 GPa, la cual puede considerarse como medianamente alta. Los valores de dureza  $H_r$  obtenidos con 50 y 100 gr. de carga (15,48 y 12,74 GPa) mediante el modelo J-H, son típicos de los recubrimientos cerámicos. Para este caso, las durezas obtenidas son mayores que la del topacio (HK= 12,26 GPa) e inferiores a la del carburo de silicio (HK=19,62 GPa). Estos dos materiales presentan una dureza igual a 8 en la escala Mohs.

En la Figura 3.16 se muestra el comportamiento de la Microdureza Compuesta en GPa (Vickers) como función de la Penetración Relativa de la Indentación (RID).



**Fig. 3.16** Microdureza Vickers y Knoop tomada en el sistema ZrN-1045 en su condición original de fabricación. La microdureza en GPa ha sido graficada contra RID.

De la gráfica de Microdureza vs Penetración Relativa de Indentación (RID) se observa claramente que la dureza disminuye a medida que la penetración ocasionada por el indentador es mayor y ésta tiende al valor de la dureza del recubrimiento para valores bajos de carga y penetración, y al valor del sustrato para las mayores cargas y penetraciones.

En la Tabla 3.6, se observa que la microdureza intrínseca del recubrimiento (Hr) obtenida empleando la ecuación (26) propuesta en el modelo de Jonsson y Hogmark donde se elimina el efecto del sustrato, estuvo comprendida entre 15,48 y 7,87 GPa (Prom. 12,07 GPa).

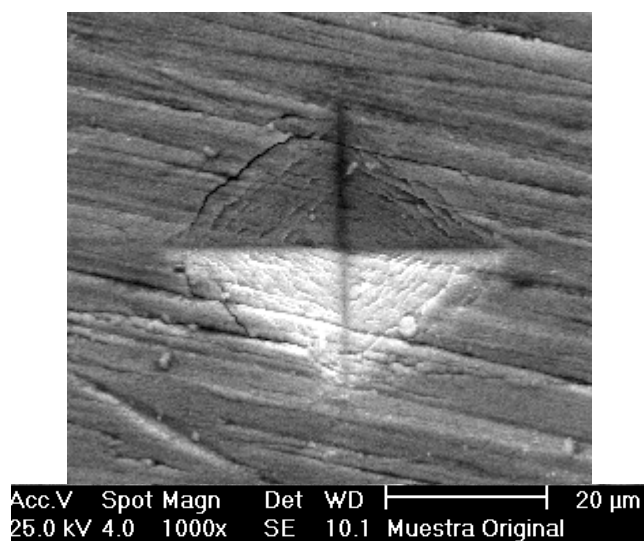
Al comparar los valores anteriores con los encontrados en la bibliografía para la dureza del ZrN depositado mediante diferentes técnicas PVD en varios sustratos, se observó que los mismos están fuera de la mayoría de los intervalos de valores reportados en diferentes estudios realizados sobre éste tipo de recubrimiento, ejemplo de ello se presenta en la tabla siguiente:

**Tabla 3.7. Dureza del ZrN Depositado mediante Técnicas PVD sobre Diferentes Sustratos.**

<b>Sistema</b>	<b>Espesor de Película (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Dureza Hr (GPa)</b>	<b>Autor / Publicación</b>	<b>Referencia</b>
ZrN – 1042	5,0	21,0-25,0	Y.L Ostrovskaya <i>et al.</i> , Tribology Inter. 34. (2001)	96
ZrN - Inc.825, Hast. C22, Ti 12.	4,7	24,1-31,3	H.A. Gruss, T. Zheleva, <i>et al.</i> , Surf. and Coat. Technol.. 107. (1998)	12
ZrN - M2	3,75-4,0	16,0-28,0	J.R Tuck <i>et al.</i> , / Surf. and Coat. Techn. 139 (2001)	23
ZrN - SS304	1,95 - 3,85	11,4-17,16	J.V Ramana <i>et al.</i> , Materials Letters 43 (2000)	4
ZrN - 32CrMoV13	1 - 3,5	21,8-39,5	D. Pilloud <i>et al.</i> , PSE2002 paper TuPSC 16. (2002)	94
ZrN – Si (100)	0,620	22,5-26,0	W.J Chou <i>et al.</i> , Thin Solid Films. AIP (2002)	62
ZrN-otros	-	20,1-32,4	P.C. Jonsson., H. Randhawa., Surf. and Coat. Technol. 33 (1987)	65
<b>ZrN - 1045</b>	<b>1,76 - 1,78</b>	<b>8-16</b>	<b>Presente Estudio (2003)</b>	

De la Tabla 3.7 se observa que solo en el caso del ZrN depositado sobre acero inoxidable SS304, existe coincidencia con algunos valores del intervalo de dureza (7,87-15,48 GPa) obtenido en éste estudio al compararlos con los valores del intervalo (11,4-17,16 GPa) reportado por J.V Ramana et al [4]. Esta coincidencia obedece principalmente a que el sustrato utilizado (SS304), es un acero dúctil, cuya dureza (2,0-2,5 GPa) es baja, como lo es la dureza (2,94-3,51 GPa) del acero utilizado como sustrato en esta investigación.

En la Figura 3.17 se muestra el aspecto de una de las huellas Vickers obtenida en la evaluación de dureza compuesta en el sistema ZrN-AISI 1045.



**Fig. 3.17. Imagen MEB de una huella Vickers realizada con 2-N (200 gr) de carga en el recubrimiento de ZrN de 1,76 micras de espesor depositado sobre acero AISI 1045.**

En la imagen MEB de la huella se puede observar el flujo plástico y agrietamiento ocurrido debajo del penetrador. Hacia el centro de la huella hay deformación plástica sin agrietamiento y hacia los bordes se observan grietas paralelas al marco de la huella. El origen de éste comportamiento está relacionado con el incremento de la penetración, donde el flujo plástico que se obtiene a cargas bajas se agota y cambia cuando se aplica la totalidad de la carga y se logran penetraciones mayores. Esto ocasiona la fractura del recubrimiento que entonces se convierte en el principal modo de respuesta, especialmente cuando el mismo es duro, como es el caso de los recubrimientos producidos mediante PVD. Los cuales, por la dureza que presentan, son usualmente frágiles, es decir, que su resistencia a la tensión es baja en comparación con su resistencia a la fluencia en compresión, y por lo tanto su ductilidad es reducida.

Para este caso, el surgimiento de grietas en el recubrimiento obedece a la poca tenacidad del mismo, y esta característica es el resultado de la estructura de granos columnares previamente observados. Dicha estructura dificulta la deformación requerida en el recubrimiento para acomodar las deformaciones del sustrato que es más blando y dúctil que el recubrimiento depositado.

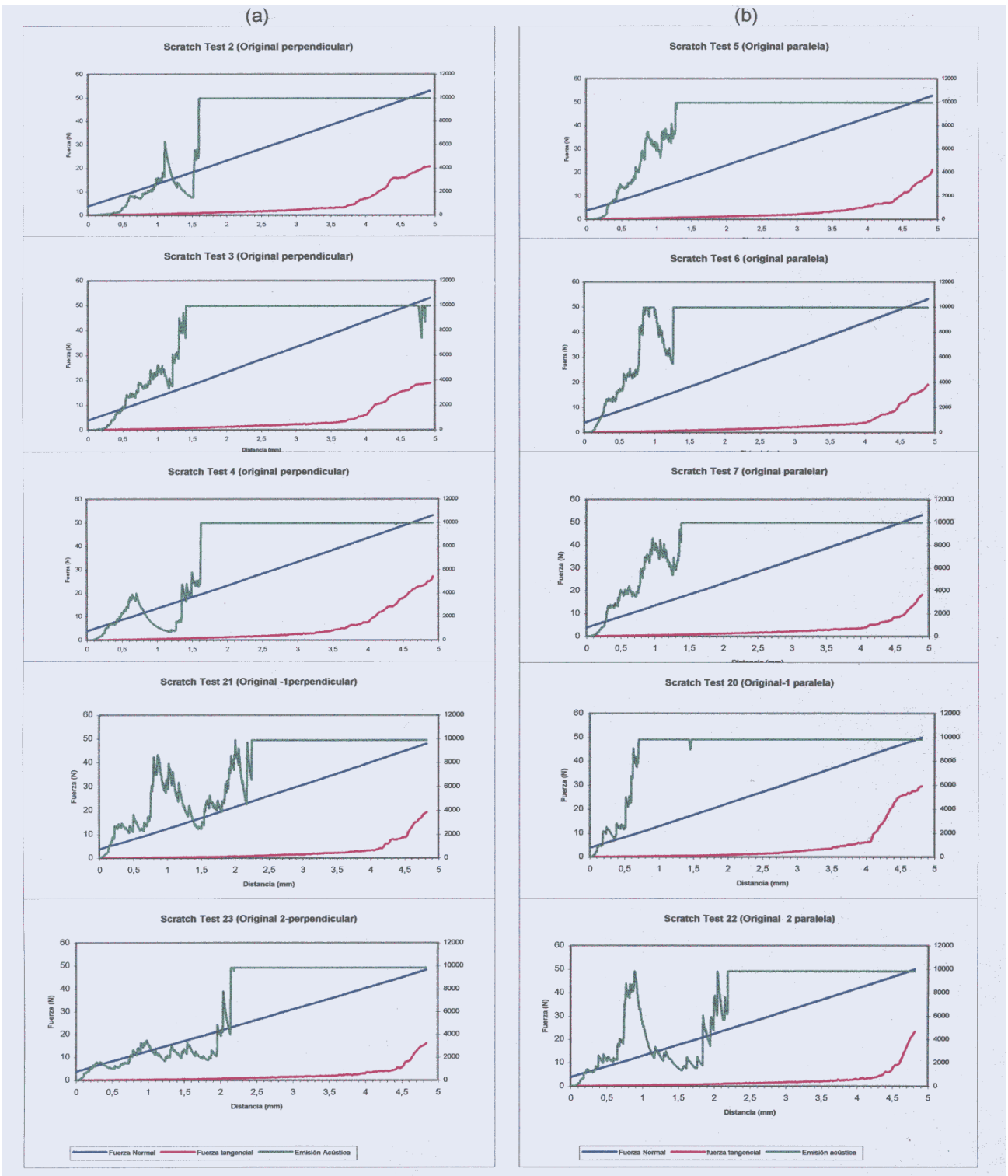
En definitiva, se puede decir que el ZrN depositado mediante el proceso DIBMDCC (en inglés CFUBMSIP) posee una dureza intrínseca moderadamente alta, la cual se asocia a una ductilidad reducida y ello a su vez se relaciona con una poca tenacidad y baja resistencia a la fractura, éstas características del recubrimiento ocasionaron las grietas observadas en la huella producida bajo la acción de la carga de compresión de 2 N, aplicada mediante el penetrador Vickers.

### **3.4.2) Adhesión del Recubrimiento en el Sistema ZrN-1045.**

En la evaluación de la adhesión mediante el ensayo de rayado (RENETEST) se determinó la carga crítica ( $L_c$ ) necesaria para ocasionar la falla del recubrimiento. El rayado se realizó en dirección perpendicular y paralela a las marcas de labrado observadas sobre el recubrimiento. Se hicieron cinco pruebas por cada dirección.

En la Figura 3.18 se puede apreciar el comportamiento de la fuerza tangencial ( $F_t$ ), Fuerza normal ( $L$ ) y de la emisión acústica (EA) obtenida en los ensayos realizados en las muestras en su condición original de fabricación. En la Figura se puede observar que el comportamiento general de las curvas es bastante similar salvo algunas diferencias que resultaron evidentes luego del análisis detallado de los resultados de ( $L_c$ ), ( $F_t$ ) y del coeficiente de fricción ( $\mu$ ), obtenidos para las dos direcciones de rayado.

Al analizar los resultados en cada prueba, fue difícil hacer una determinación confiable de la carga crítica a partir de las señales de la emisión acústica. En las mismas se encontraron muchas indicaciones de ruido que ocasionaron cambios significativos en la curva de EA, pero éstas indicaciones no representaban la falla del recubrimiento bajo la acción de la carga aplicada. Mediante observación microscópica de la huella de rayado se determinó que tales señales eran provenientes de la presencia de poros y corpúsculos, cuya presencia en el recubrimiento ya fue discutida.



**Fig. 3.18** Comportamiento de la Carga Normal (L), Fuerza de Fricción (Ft) y Emisión Acústica (EA) en la prueba de rayado. (a) Rayado Perpendicular y (b) Rayado Paralelo a las marcas de acabado.

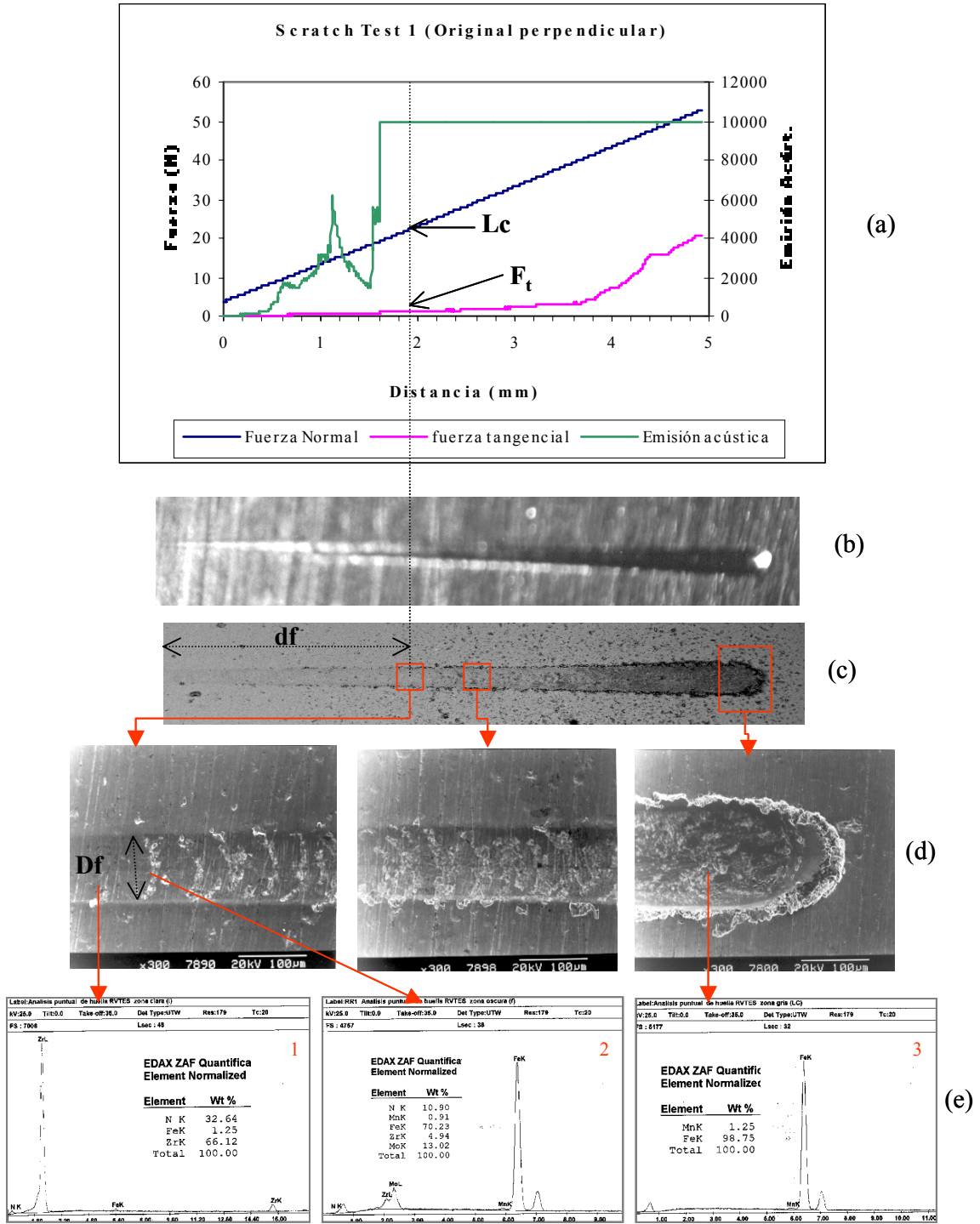
Las Figuras 3.19 y 3.20 muestran los resultados obtenidos de dos de los ensayos realizados: uno en dirección perpendicular y el otro en dirección paralela a las marcas del labrado en la superficie del recubrimiento. En la parte (a) de ambas Figuras se muestran gráficas correspondientes a la respuesta del sistema sometido al rayado, allí se observa que la curva correspondiente a la fuerza normal aplicada aumenta a medida que la probeta se desplaza bajo la acción del penetrador y de la carga normal creciente. En las partes (b) y (c) se muestra el aspecto de la raya típica obtenida en el recubrimiento, mientras que la parte (d) de ambas Figuras muestran imágenes MEB de las zonas características y la morfología de los detalles en el interior de las mismas. Sobre las imágenes (c) y (d) se han ubicado la distancia (df) y el ancho (Df) de las zonas donde ocurrió la falla, las imágenes están acompañadas con los resultados del monitoreo de Fe a lo largo de la huella. El punto de mayor concentración de Fe permitió la comprobación de la exactitud de distancia de falla (df), la cual había sido definida previamente mediante la observación microscópica.

Haciendo uso de las gráficas obtenidas a partir de los datos del equipo REVETEST, la distancia (df) fue ubicada en el eje de las abscisas, tal como se indica en la Figuras. 3.19 (a) y 3.20 (a), de allí se obtuvieron los valores correspondientes a  $L_c$  y  $F_t$ . La fricción ( $\mu$ ) fue calculada de la relación:  $F_t = \mu L_c$ . La Tabla 3.8 presenta los valores obtenidos de ésta manera en todas las pruebas de rayado realizadas en la condición original de fabricación.

**Tabla 3.8. Resultados de las mediciones de Variables Características en el Ensayo de Rayado.**

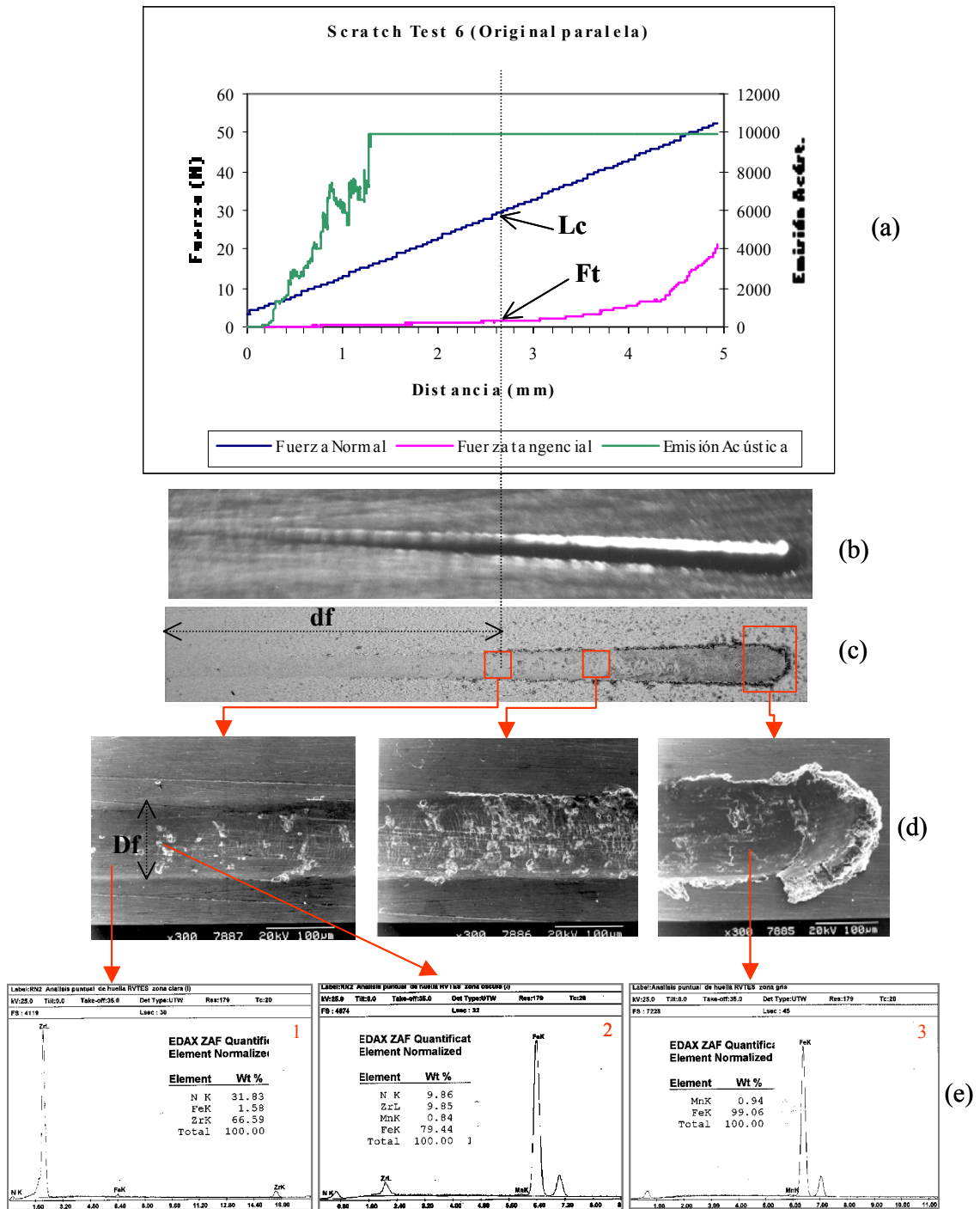
Dirección del Rayado	Muestra	Carga Normal Crítica $L_{cMEB}$ (N)	Fuerza de Fricción $F_t$ (N)	Coefficiente de Fricción $\mu$	df (mm)	Df ( $\mu\text{m}$ )
Perpendicular	O+(1)	19,13	0,866	0,045	1,61	100
	O+(2)	17,91	0,842	0,047	1,47	95
	O+(3)	22,32	1,121	0,050	1,92	115
	O+(21)	23,04	0,81	0,035	2,18	136
	O+(23)	23,12	0,83	0,036	2,16	120
	<i>Promedio</i>	<i>21,104</i>	<i>0,8934</i>	<i>0,043</i>	<i>1,868</i>	<i>113,2</i>
	<i>Desviación</i>	<i>2,418</i>	<i>0,128</i>	<i>0,007</i>	<i>0,320</i>	<i>16,392</i>
	<i>Desviación %</i>	<i>11,458</i>	<i>14,389</i>	<i>15,799</i>	<i>17,145</i>	<i>14,481</i>
Paralelo	O=(4)	24,79	1,28	0,052	2,16	113
	O=(5)	30,83	1,87	0,061	2,72	118
	O=(6)	34,51	2,32	0,067	3,13	125
	O=(20)	28,71	1,58	0,055	2,67	154
	O=(22)	25,63	1,17	0,045	2,34	140
	<i>Promedio</i>	<i>28,894</i>	<i>1,644</i>	<i>0,056</i>	<i>2,604</i>	<i>130</i>
	<i>Desviación</i>	<i>3,963</i>	<i>0,466</i>	<i>0,008</i>	<i>0,375</i>	<i>16,837</i>
	<i>% Desviación</i>	<i>13,715</i>	<i>28,357</i>	<i>15,05</i>	<i>14,386</i>	<i>12,95</i>





**Fig. 3.19** Etapas para definir la carga normal crítica  $L_c$ , tangencial  $F_t$  y para identificar el modo de falla en la prueba de rayado. Los resultados corresponden a una prueba realizada en dirección perpendicular a las marcas de labrado.

(a) Gráfico obtenido en el equipo Revetest, (b) Huella de rayado observado por estereoscopía, (c) Imágenes MEB del aspecto general de la huella tomadas a 300X, (d) Imágenes MEB de la zona de falla del recubrimiento y de otras secciones a lo largo de la huella, y (e) Análisis puntual EDAX en las zonas de fallas.

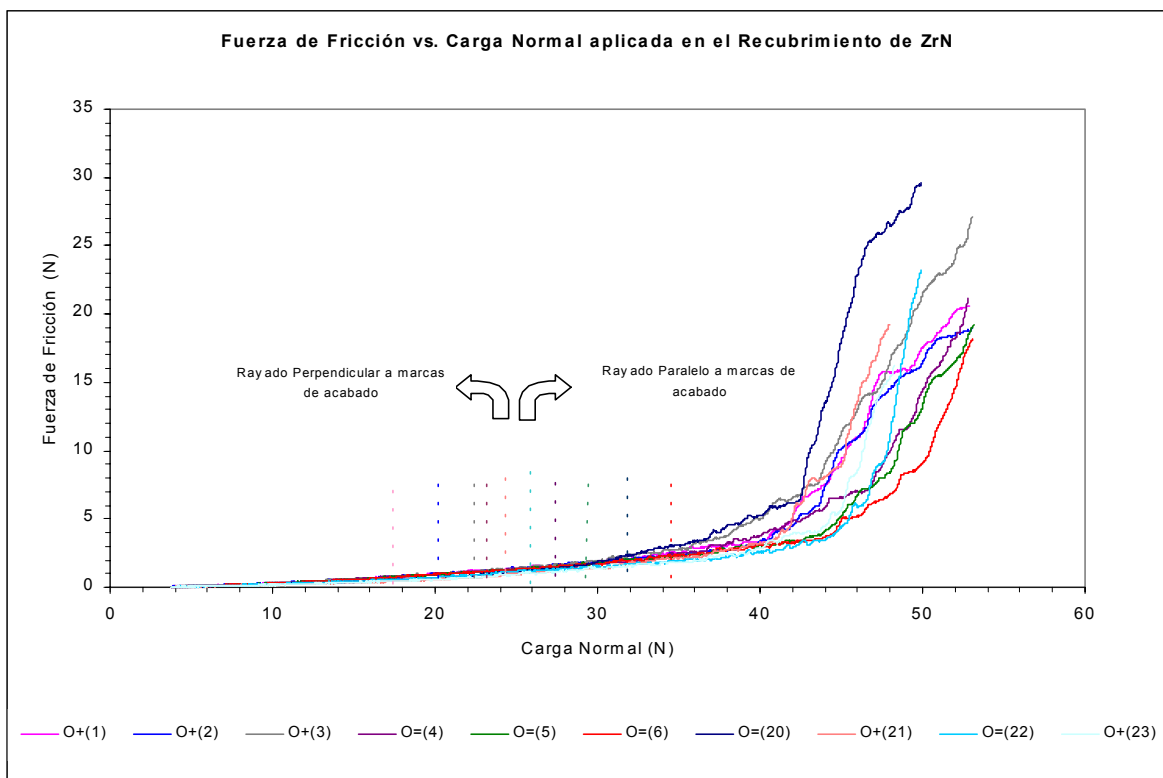


**Fig. 3.20 Igual a la fig. 3.19 con la diferencia que la prueba de rayado se realizó en la misma dirección del labrado (rayado paralelo)**

(a) Gráfico obtenido a partir del equipo Revetest, (b) Huella de rayado observado por estereoscopía, (c) Imágenes MEB del aspecto general de la huella tomadas a 300X, (d) Imágenes MEB de la zona de falla del recubrimiento y de otras secciones a lo largo de la huella y (e) Análisis puntual EDAX en las zonas de fallas.

**Análisis de la Carga Crítica y la Fricción en el Ensayo de Rayado:** Los resultados generales obtenidos de la evaluación de  $L_c$  indican que las cargas necesarias para la falla de la adhesión del recubrimiento estuvieron comprendidos en el intervalo 19,13 –34,51N. Sin embargo se observó que en las huellas de rayado realizadas en dirección perpendicular al labrado, el intervalo de valores fue más bajo (19,13 – 23,12 N) que el obtenido en las rayas realizadas en dirección paralela (24,79 – 34,51 N). En el rayado paralelo se obtuvieron valores que en su mayoría son superiores a la media ( 24,99 N) del intervalo que comprende todos los valores.

En la Figura 3.21, se ha graficado el comportamiento de  $F_t$  vs  $L$  para todas las pruebas realizadas. En éste gráfico se indica la ubicación de la carga  $L_c$  que ocasionó la falla del recubrimiento en cada caso. Se observa que en las primeras etapas del ensayo existe una relación lineal entre las cargas normales aplicadas y las fuerzas de fricción hasta que ocurre la falla. En la etapa inicial de cada curva el coeficiente de fricción ( $\mu$ ) es bajo y está determinado por la adhesión entre el penetrador y la superficie



del recubrimiento.

**Fig. 3.21 Comportamiento de la fuerza de fricción vs fuerza normal en las pruebas de rayado en las muestras en su condición original.**

El coeficiente de fricción ( $\mu$ ) evaluado a la carga crítica ( $L_c$ ), indicó mayores valores para los ensayos realizados en dirección paralela, encontrándose estos valores comprendidos en el intervalo 0,051-

0,067; mientras que para el rayado perpendicular el rango fue 0,035 – 0,050. Estos resultados implican mayor valor en las pendientes de las curvas originadas del rayado paralelo, cuyos mayores valores se derivan de una mayor distancia de rayado y penetración, por lo tanto, el recubrimiento es capaz de soportar mayores cargas en el ensayo sin que se introduzcan tensiones que conlleven a la falla.

Las diferencias observadas en el comportamiento de la fricción en el rayado son posiblemente debidas a que en la interacción penetrador-recubrimiento-substrato se crea un estado de tensiones triaxiales cuya resultante principal está fuertemente influenciada por la dirección de la carga aplicada y la distribución de las tensiones residuales que habitan alrededor de los valles y crestas del labrado original de las probetas.

En el rayado paralelo, las condiciones son tales que el penetrador enfrenta a su paso pocos obstáculos del relieve superficial y las porciones de recubrimiento que van siendo deformadas encuentran alojamiento dentro de los surcos recubiertos sin incrementar notablemente el nivel de tensiones requeridos para originar la falla de adhesión.

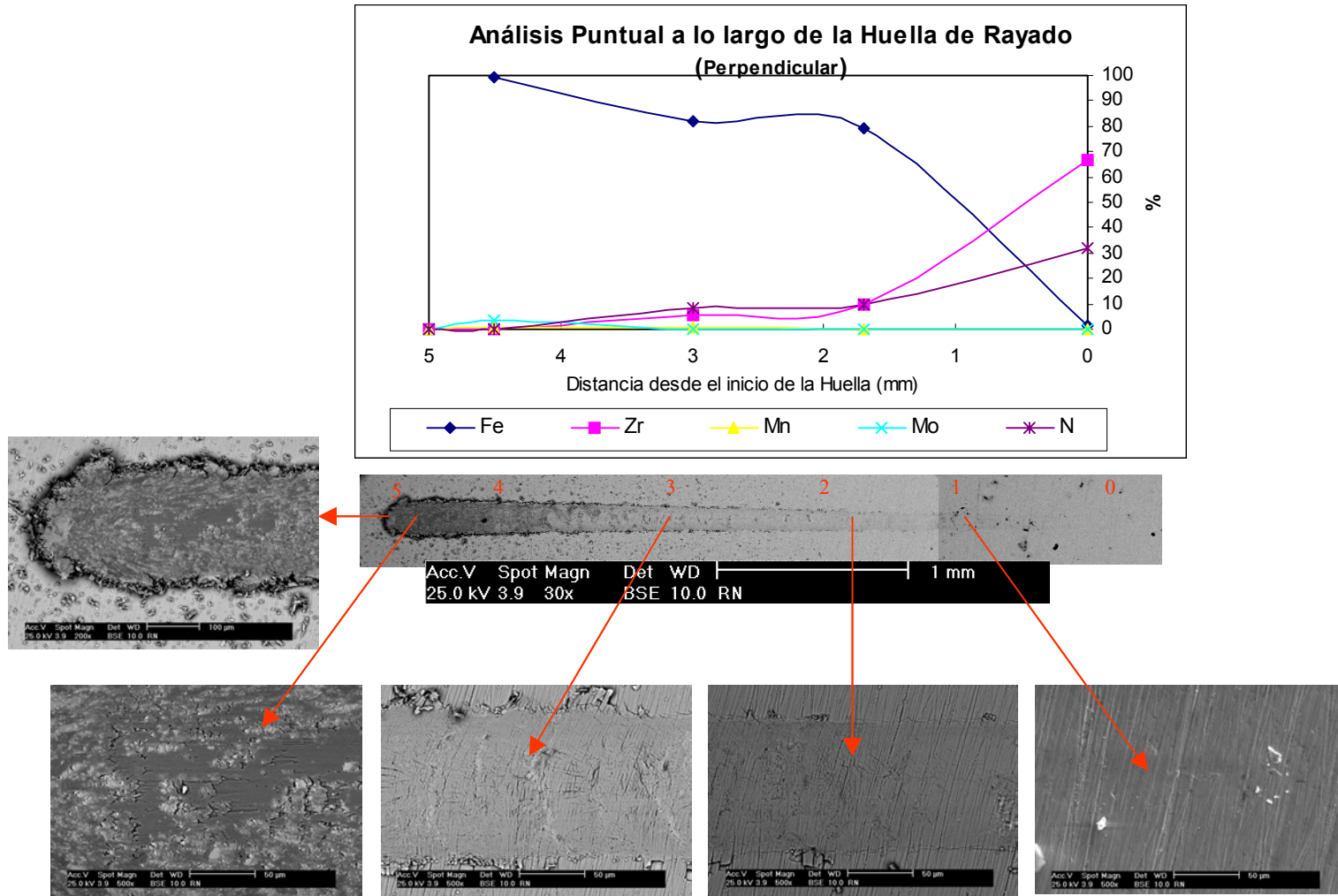
En el rayado perpendicular, el penetrador enfrenta los surcos del labrado y las asperezas superficiales en dirección perpendicular, la cual es adversa a su movimiento, creándose tensiones de mayor intensidad que contribuyen al despegue del recubrimiento. En virtud de lo anterior, el sistema y sus asperezas superficiales parecen interactuar con menos facilidad, y la falla de la adhesión ocurre tempranamente al producirse mayores tensiones como consecuencia de las deformaciones elasto-plásticas que se originan tanto en el recubrimiento como en el substrato en el curso del rayado. Esto permite que se consiga una menor distancia de grabado de huella sin falla, o la producción de grietas en la interfase recubrimiento-substrato en etapas tempranas del ensayo.

Al ocurrir la falla, la fuerza tangencial o de fricción se incrementó rápidamente debido a la disipación de la energía de la fractura del recubrimiento y a la energía de deformación plástica absorbida por el substrato durante su penetración. Posterior a la falla, se observaron discrepancias en cuanto al comportamiento de las curvas de las diferentes muestras ensayadas. Tales discrepancias, dependen básicamente del comportamiento del flujo plástico del substrato y de las partículas del recubrimiento desplazadas debajo del penetrador, éste entra en contacto con el substrato y a partir de ese instante el coeficiente de fricción es controlado esencialmente por la deformación plástica del substrato.

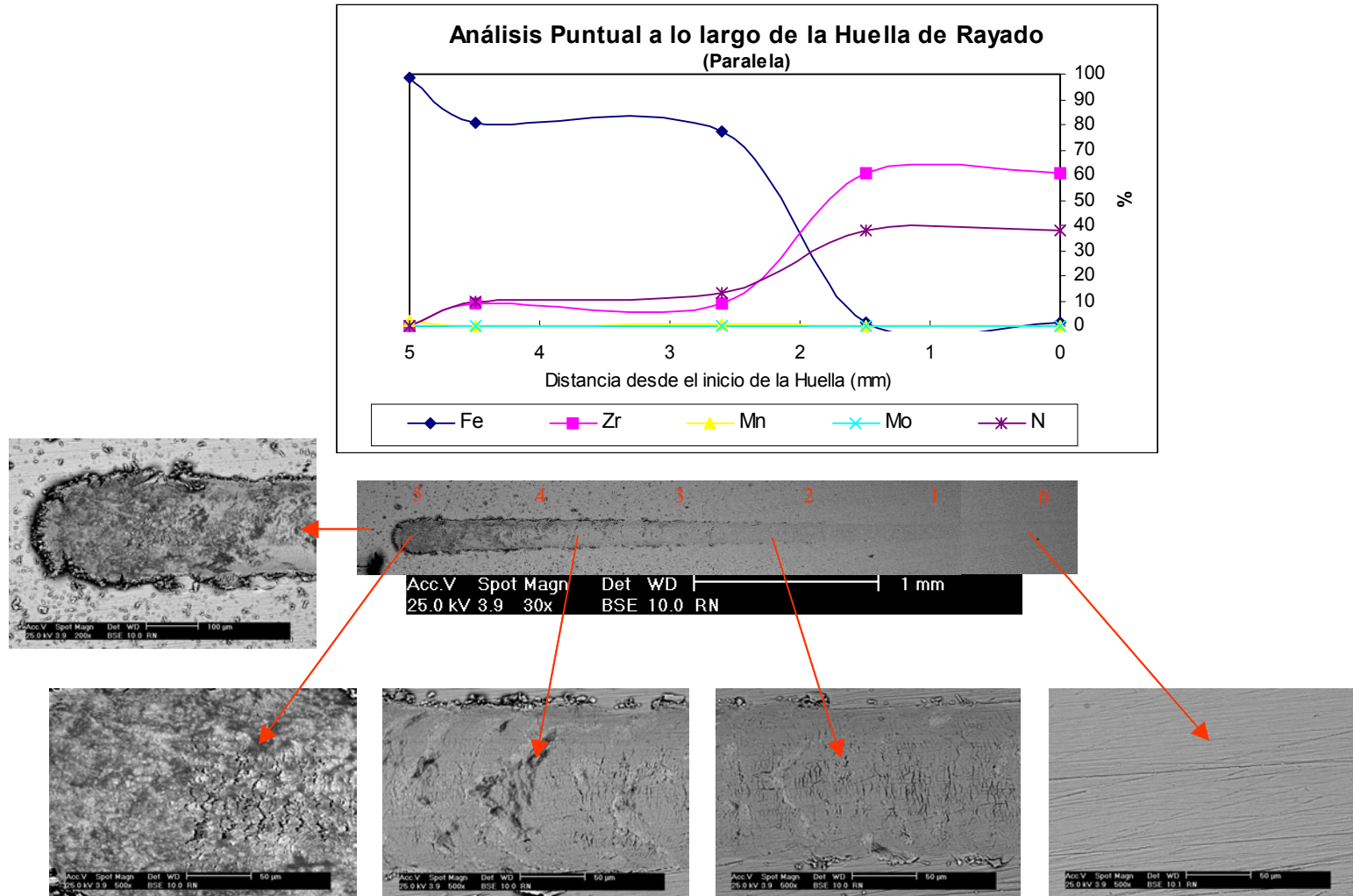
***Análisis Morfológico de las Huellas de Rayado (MEB y EDAX):*** Al evaluar en detalle el aspecto morfológico de las huellas de rayado se pudieron establecer ciertas diferencias que son consonas con el comportamiento observado en las curvas y su correspondiente carga de falla  $L_c$  indicada en la Figura 3.21. Por ejemplo, se pudo constatar que las distancias de fallas ( $df$ ) del rayado perpendicular, son inferiores a la del rayado paralelo en aproximadamente 28%, mientras que el ancho de la huella ( $Df$ ) en el punto de falla es aproximadamente 13% menor.

Las Figuras 3.22 y 3.23 muestran gráficas de la composición a lo largo del surco de huella combinadas con imágenes MEB tomadas durante el examen de las huellas perpendiculares y paralelas al labrado. Estas imágenes muestran que al inicio de la aplicación de la carga normal, se produjo deformación plástica moderada y en la composición se observó escasa o ninguna presencia de Fe, lo cual es indicativo de que el recubrimiento no falló a dicha distancia. Al incrementarse la carga aparecieron grietas finas de carácter irregular e interconectadas al azar a través del espesor. Otras, se presentaron como grietas curvadas, transversales a la dirección de del movimiento del indentador y delineadas por la fragmentación del recubrimiento. Estas últimas se presentaron regularmente a partir de la distancia de falla donde se incrementó significativamente la presencia del elemento Fe, cuya presencia fue una evidencia indiscutible de la falla del recubrimiento ya que se dejó expuesto al substrato rico en éste elemento. Evidencia de lo descrito puede observarse en las Figuras 3.19 (d), 3.20 (d); 3.19 (e2), 3.20 (e2); 3.22 y 3.23.

Para ambos casos (rayado perpendicular y paralelo), se encontró gran cantidad de pequeñas partículas o virutas a partir de la zona de falla y el agrietamiento transversal se fue acentuando hasta que se consiguió la remoción mayoritaria del recubrimiento, pero parte del mismo quedó embebido dentro del material del substrato. Esto se puede observar específicamente en las imágenes ampliadas de la zona comprendida entre los puntos 4-5 (parte final) de las huellas mostradas en las Figuras 3.22 y 3.23.



**Fig. 3.22** Imágenes MEB y análisis puntual EDAX a lo largo de una de las huellas de rayado realizadas en dirección perpendicular a las marcas de labrado del recubrimiento original.



**Fig. 3.23 Imágenes MEB y Análisis puntual EDAX lo largo de una de las huellas de rayado realizadas en dirección paralela a las marcas de labrado del recubrimiento original.**

La Figura 3.24 muestra en forma comparativa detalles morfológicos que ayudaron a definir los modos de falla ocurridos en el rayado perpendicular y paralelo del sistema ZrN-1045.

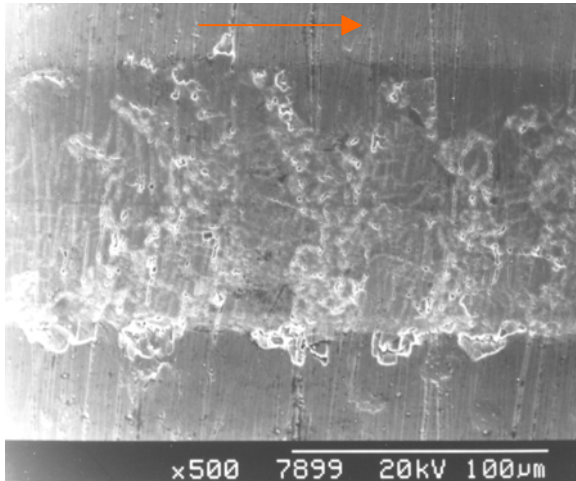
Las primeras fallas observadas a lo largo del canal de la huella fueron de tipo cohesivas (grietas finas a través del espesor), este tipo es característico de los modos de fallas de tipo dúctil, donde el patrón de grietas está mayoritariamente confinada al interior de la huella y es ocasionado por las tensiones tensiles detrás del penetrador y por la recuperación elásto-plástica originada por el paso del penetrador, mientras que las curvadas fueron originadas por un ondulado que ocurre en reacción al esfuerzo compresivo generado al frente del penetrador en movimiento, el cual ocasiona una grieta interfásial como se observa en las Figuras 3.24 (a) y (b).

Las grietas finas y las curvadas confinadas al surco de la huella, fueron observadas principalmente en el caso de las huellas realizadas en dirección paralela al labrado; mientras que para el caso del rayado perpendicular, se observó que las grietas transversales se extienden un poco fuera del borde de la huella.

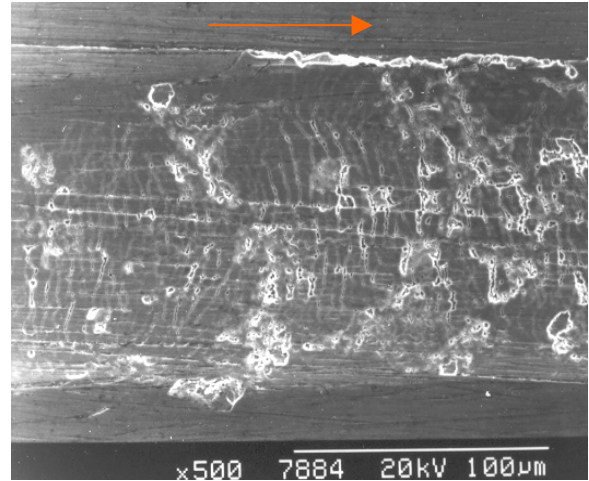
Para los casos anteriores, la falla ocurrió mediante ondulado y agrietamiento adhesivo (delaminación y astillamiento lateral). Este modo, es de tipo adhesivo y ocurre por el desprendimiento compresivo al frente del penetrador el cual se extiende fuera de los bordes de la huella mediante propagación de una grieta interfásial que ocasiona delaminación en las orillas de la misma como en la Figura 3.24 (c).



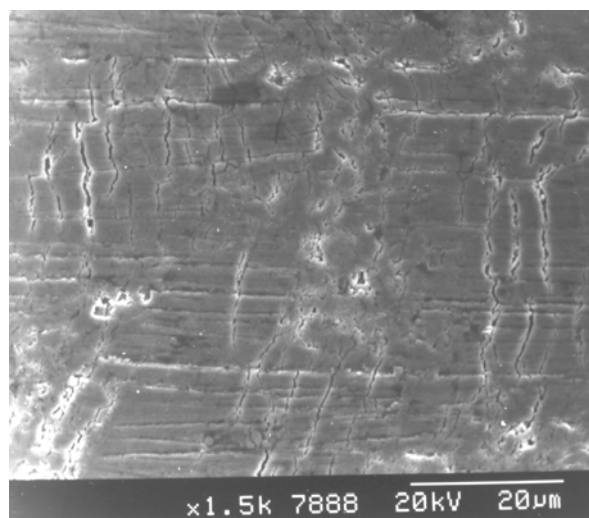
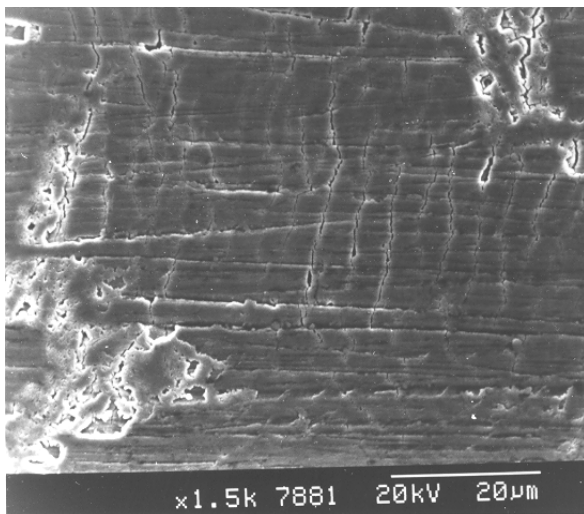
## Rayado Perpendicular



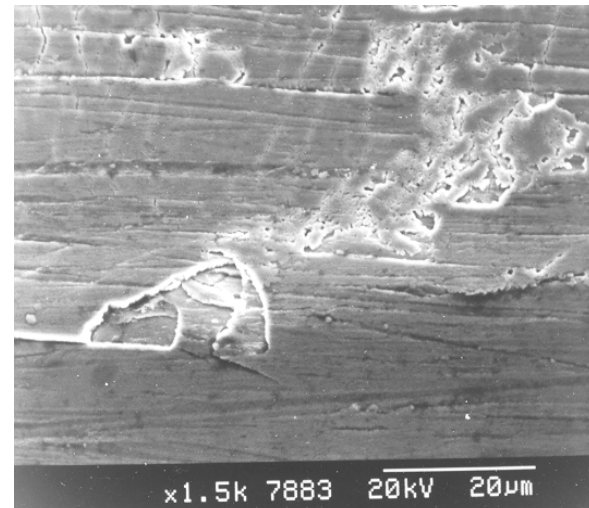
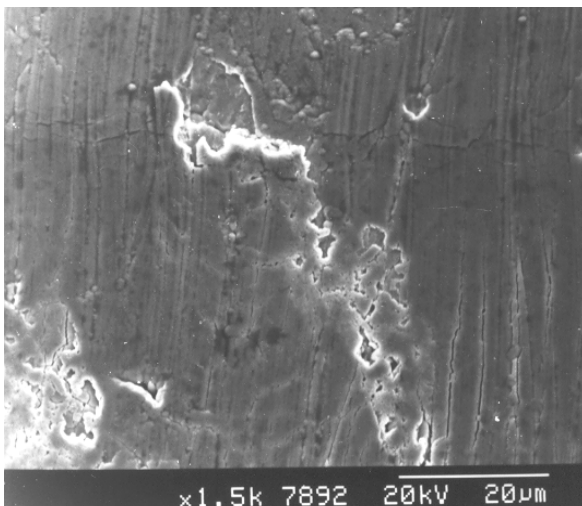
## Rayado Paralelo



(a)



(b)

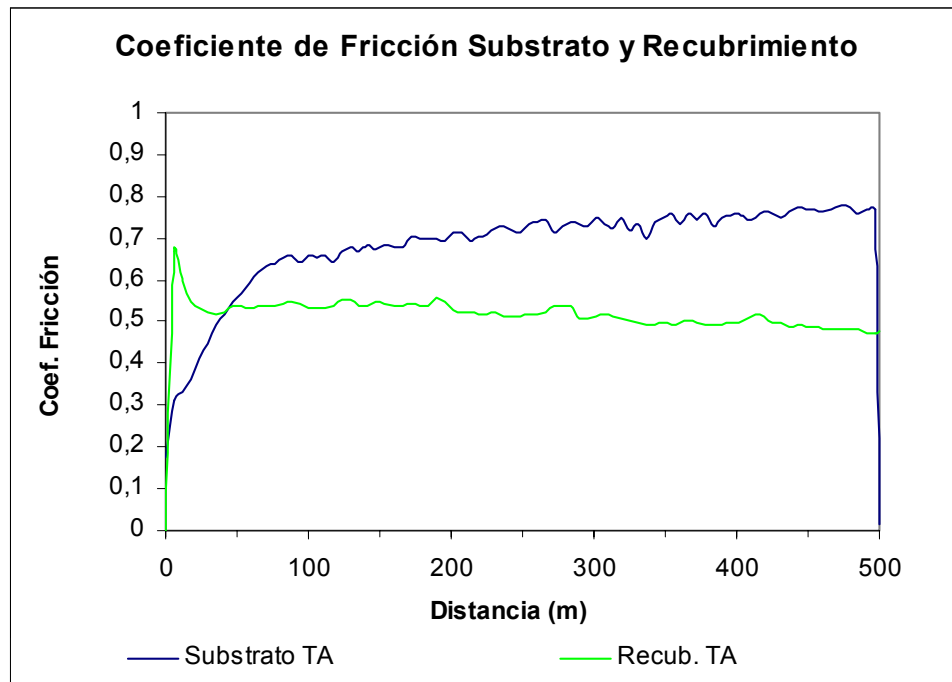


(c)

**Fig. 3.24** Imágenes MEB que permiten comparar los detalles observados en el surco de huella en el rayado perpendicular (izquierda) y paralelo (derecha). Observense detalles dentro del surco en (a) y (b), y en los bordes en (c).

### 3.4.3) Ensayo De Desgaste a Temperatura Ambiente (T.A.)

**Coeficiente de Fricción:** El comportamiento del coeficiente de fricción versus distancia de deslizamiento en el par Zafiro/substrato ( $\text{Al}_2\text{O}_3/1045$ ) y en el par Zafiro/recubrimiento ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrN}$ ) ensayados a temperatura ambiente son presentados en la Figura 3.25.



**Fig. 3.25 Comportamiento del coeficiente de fricción en discos sin recubrimiento (Substrato) y recubierto (Recub.) en el ensayo de desgaste realizado a temperatura ambiente (TA).**

En la Figura 3.25 se observa que el coeficiente de fricción en el par Zafiro / Recubrimiento aumenta rápidamente al inicio de la prueba, inmediatamente se inicia un estado transitorio el cual finaliza a unos 18 m de recorrido y luego comienza una etapa más estable donde la fricción permanece más o menos constante entre los valores 0,55-0,48 hasta el término de la prueba. En general se observa una leve tendencia a la disminución del coeficiente a medida que avanza el ensayo y ello es debido a un incremento de los residuos que se depositan entre las partes del par. Los mismos, probablemente actúan como lubricante facilitando el deslizamiento a medida que progresa la prueba. Sin embargo, el comportamiento del par Zafiro / Substrato es distinto; allí se manifiesta un incremento monótonico y pronunciado de la fricción desde el inicio del ensayo hasta los 100 m de recorrido, donde se alcanza un valor del coeficiente de fricción igual a 0,66 y a partir de éste valor se inicia un comportamiento oscilatorio de baja frecuencia, no estable que bien pudiera describirse como un estado transitorio con tendencia creciente, donde se desarrolla mayor fricción que en el par Zafiro / Recubrimiento. Los

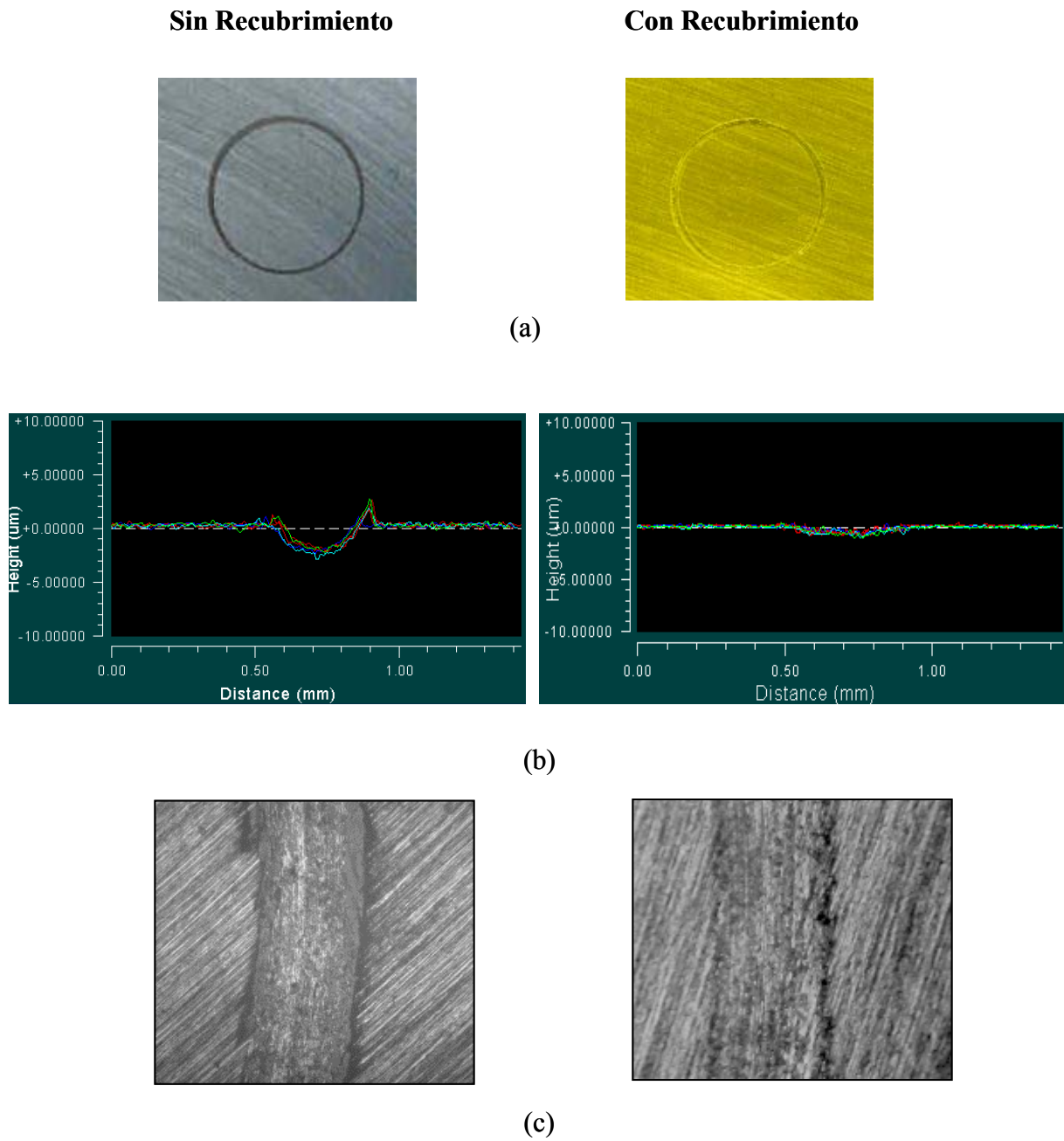
valores observados en ésta región están comprendidos en el intervalo 0,66 - 0,75. No hay efecto lubricante similar al caso anterior sino todo lo contrario, lo cual pone de manifiesto que bajo las condiciones de ensayos de ésta investigación, el recubrimiento de ZrN es efectivo para la disminución de la fricción en el acero AISI 1045.

**Constante de Desgaste a Temperatura Ambiente (T.A.):** En la Figura 3.26 (a) se presenta el aspecto general de las huellas producidas en la contraparte dinámica de los pares tribológicos ensayados a T.A. Cada huella fue analizada en cuatro zonas distintas y diametralmente opuestas. Perfiles característicos como los observados en la Figura 3.26 (b) y vistas microscópicas como las de la Figura 3.26 (c), fueron obtenidas en cada zona. Los parámetros característicos (ancho, profundidad y área) que definen la morfología de la huella en las contrapartes dinámicas recubiertas y sin recubrir, fueron evaluados y promediados sus valores. Estos promedios, así como el volumen desgastado en el disco (Vd) y la constante de desgaste (Kd), se presentan en la Tabla 3.9.

**Tabla 3.9. Características de la Huella en las Contrapartes Móviles a T.A**

Zona (SDE)	Disco sin recubrimiento (Par Zafiro/substrato)					Disco recubierto (Par Zafiro/Recubrimiento)				
	Ancho (Máx.) $\mu m$	Prof. (Máx.) $\mu m$	Area $\times 10^{-6}$ $mm^2$	Vol. $\times 10^{-4}$ $mm^3$	Kd $\times 10^{-6}$ $mm^3/Nm$	Ancho (Máx.) $\mu m$	Prof. (Máx.) $\mu m$	Area $\times 10^{-6}$ $mm^2$	Vol. $\times 10^{-4}$ $mm^3$	Kd $\times 10^{-6}$ $mm^3/Nm$
1	342,0	4,38	961	241,60	24,2	350	1,43	115	28,96	2,9
2	273,6	1,97	216	54,29	5,43	350	2,50	253	63,58	6,36
3	273,6	2,33	467	117,32	11,7	263	1,23	132	33,20	3,32
4	319,2	1,67	229	57,45	5,75	175	1,78	143	35,94	3,59
<b>Prom.</b>	<b>302,1</b>	<b>2,58</b>	<b>468,1</b>	<b>117,65</b>	<b>11,77</b>	<b>284,5</b>	<b>1,74</b>	<b>161</b>	<b>40,42</b>	<b>4,04</b>

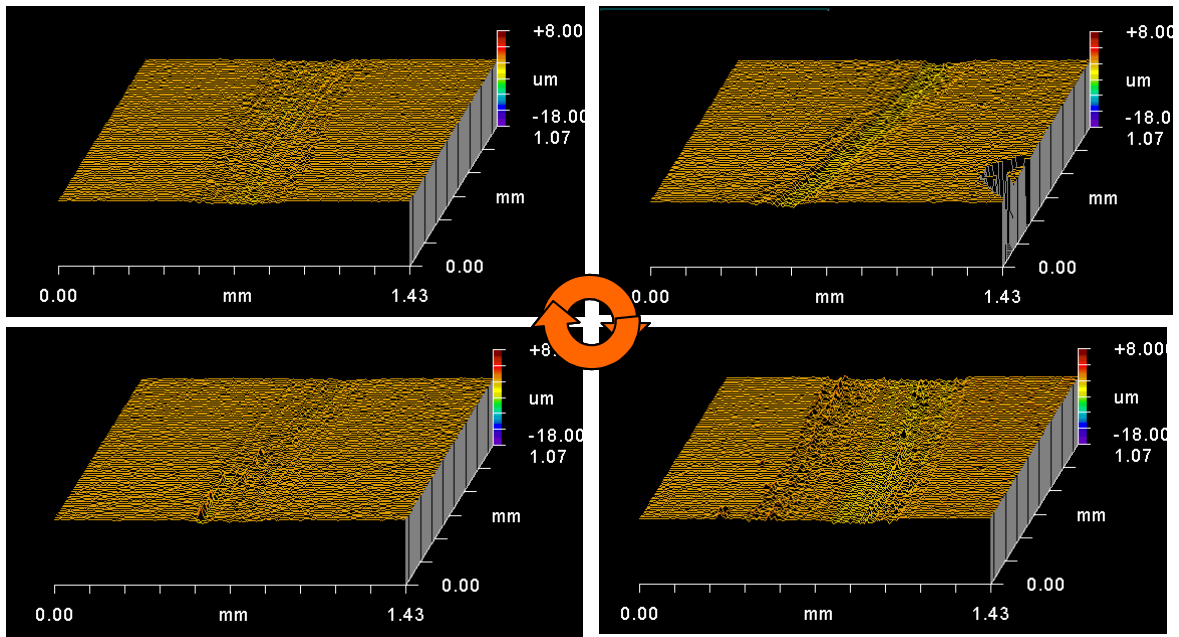
En la tabla se observa que en las zonas de las huellas que fueron analizadas en los dos pares tribológicos, el ancho, la penetración y por lo tanto el área de la cavidad de la huella, varían con el sentido del deslizamiento en el ensayo (SDE). Esto se puede constatar a partir de los perfiles 3D mostrados en la Figura 3.27.



**Fig. 3.26 Características de las huellas de desgaste en las contrapartes dinámicas sin recubrimiento (izquierda) y con recubrimiento de ZrN sobre acero AISI 1045 (derecha).**

(a) Vista general de las huellas observadas mediante estereoscopio, (b) Perfil de las huellas obtenidas por perfilometría y (c) Una de las secciones de la huella observada mediante microscopía óptica.

(a) Muestra Recubierta con ZrN



(b) Muestra de Acero AISI 1045 sin recubrimiento

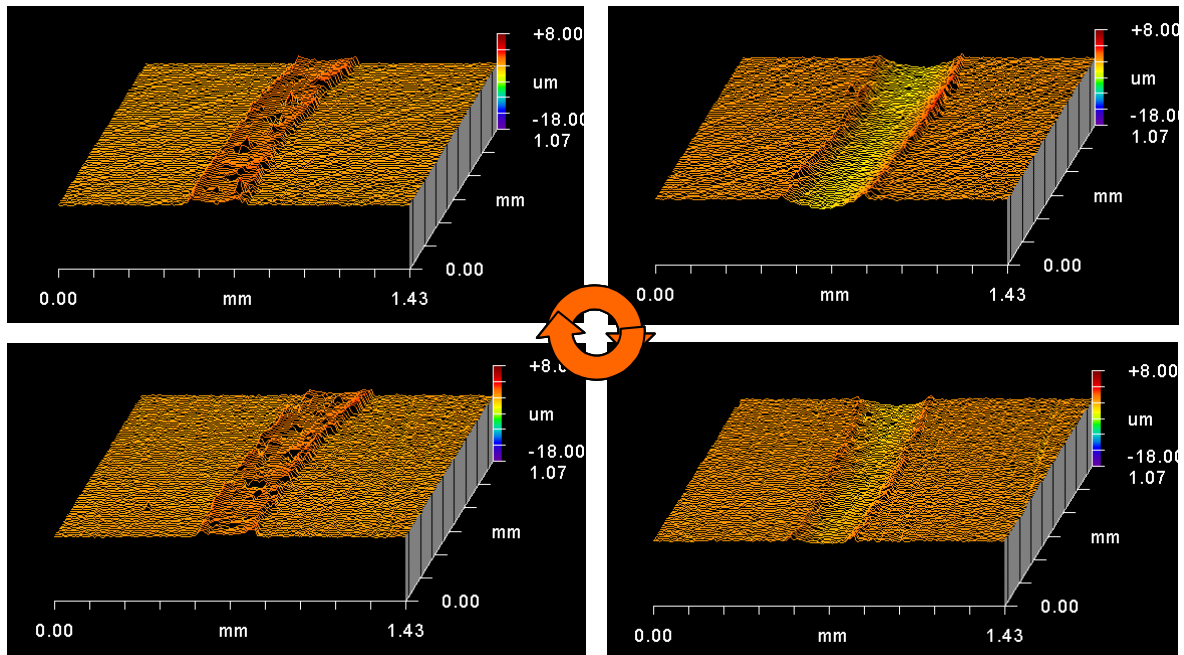


Fig. 3.27 Perfiles 3D de las huellas producidas en el ensayo de desgaste realizado a T.A.

(a) Variaciones de la huella con el sentido de deslizamiento en el ensayo (SDE). (a) Muestra recubierta con ZrN y (b) muestra de sustrato sin recubrir.



A partir de las Figuras 3.26, 3.27 y de los promedios de los parámetros indicados en la Tabla 3.8 para las huellas de los discos recubiertos y sin recubrir, se observa que el ancho de huella no es constante en toda la trayectoria del deslizamiento, sin embargo el promedio de ésta característica es aproximadamente igual para los dos casos, mientras que la penetración, área de desgaste, pérdida volumétrica  $V_d$  y constante  $K_d$ , es menor para la huella en el disco recubierto utilizado en el par Zafiro/ZrN, en comparación con su similar sin recubrir utilizado en par Zafiro/1045.

***Morfología de las Huellas en la Contraparte Dinámica (discos):*** En la Figura 3.27 y las siguientes hasta la 3.30 se observan detalles de los patrones de desgaste en las contrapartes de los pares ensayados a temperatura ambiente.

En el análisis del patrón originado en la contraparte móvil del par Zafiro/ZrN se observó un efecto de labrado irregular de poca profundidad, característico de un proceso de abrasión superficial que ocasionó alteración en la textura superficial del recubrimiento sin llegar a descubrir el sustrato, como se observa en la Figura 3.27 (a).

La parte móvil del par Zafiro/1045, presentó zonas con características típicas de un proceso de remoción continua de material en forma de bandas o surcos de labrado, mientras que en otras zonas se observó acumulación de material dentro y en los bordes del surco de huella, llegando ésta acumulación a erigirse hasta  $2 \mu\text{m}$  por encima del nivel de la superficie. Estos detalles se observan en la Figura 3.27 (b).

En las Figuras 3.28 y 3.29, se muestran imágenes MEB de las huellas de desgaste producidas en los dos pares. Dentro del surco de la huella en el sustrato, originada por la interacción del par zafiro/1045, se observaron microfisuras y hojuelas de material del mismo sustrato, el mecanismo de desgaste en este caso fué de abrasión.

En el par zafiro/ZrN, hubo transferencia de material desde la contraparte estática hasta la huella generada en el recubrimiento, este material se adhirió en forma de porciones aislada e irregulares a la superficie de la huella, estableciéndose en éste par un mecanismo de desgaste adhesivo con tendencia a disminuir la fricción a medida que la contraparte estática perdía material. Estos detalles pueden observarse en las Figuras 3.28 (a), (b) y 3.29 (a)

**Morfología de las Huellas en la Contraparte Estática (bola):** La Tabla 3.10 muestra las características evaluadas en las contrapartes estáticas de los dos pares ensayados a T.A.

**Tabla 3.10. Características de las Contrapartes Estáticas Ensayadas a T.A.**

Características de la huella en la bola	(Par Zafiro/substrato)	(Par Zafiro/Recubrimiento)
Altura de la huella de <i>desgaste</i> ( $h_b$ ) ( $\mu\text{m}$ )	0	0,025
Diámetro prom. de <i>huella</i> ( $\varnothing b$ ) ( $\text{mm}$ )	0	0,773
Volumen desgastado ( $V_b$ ) ( $\times 10^{-4} \text{ mm}^3$ )	0	58,22
Const. de desgaste ( $K_b$ ) ( $\times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ )	0	5,82

Al comparar las huellas de las contrapartes estáticas de los dos pares, se observó mayor desgaste en la contraparte del par Zafiro/Recubrimiento, la huella en la punta de zafiro mostró características regulares pudiéndose evaluar un volumen desgastado  $V_b$  igual a  $58,22 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$  y una constante  $K_b$  igual a  $5,82 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ , mientras que la huella en la contraparte del par Zafiro/Substrato, exhibió una huella superficial e irregular, originada por transferencia desde el substrato de partículas muy pequeñas, no llegándose a definir sobre ésta contraparte, una huella adecuada para la evaluación de algún desgaste, por lo tanto  $V_b$  y  $K_b$  para el par Zafiro/Substrato se consideraron igual a cero. Esto se observa en las Figuras 3.28 (c) y 3.29 (b).

Cabe destacar que aún cuando las huellas en las contrapartes dinámicas de los dos pares son de anchos similares, en el par Zafiro/1045 este ancho obedece a la mayor penetración de la bola y ello ocasiona mayor área de contacto efectivo e incremento de la fricción a medida que progresa el ensayo.

En el par Zafiro/ZrN, el ancho de la huella es aportado por el diámetro de la huella plana originada por el desgaste en la bola. Este diámetro se incrementa a medida que la altura de la bola disminuye y, por lo tanto, el área superficial de contacto efectivo bola/recubrimiento aumenta al desgastarse la bola cuando entra en contacto con las asperezas del recubrimiento de ZrN. Sin embargo para este par, el área de contacto con las asperezas del recubrimiento tiende a disminuir a medida que progresa la prueba y con ello la fricción también disminuye. Esta ocurrencia es debido a que entre las partes del par se interpone un depósito irregular de una mezcla de Zafiro con pequeñas porciones de otros elementos presentes en la superficie, especialmente los que constituyen las partículas sobresalientes previamente observadas en el recubrimiento. Esto se puede apreciar a partir de los análisis

espectroscópicos (EDAX) realizados sobre los depósitos y sobre la superficie de la bola, los cuales se muestran en la Figura 3.30.

La Figura 3.30 (a) muestra la mezcla depositada en el surco de la huella de la contraparte móvil y los análisis puntuales que detectaron los elementos Zr (51,10%), O (27,42%), Al (12,42%) y Mo 7,44%); mientras que en las partes (b) y (c) de la Figura 3.30 se muestra el aspecto de la huella y los elementos químicos encontrados en la bola. Allí se detectaron mayoritariamente los elementos característicos constituyentes del Zafiro, es decir: O (58,60%) y Al (41,04%), más trazas de Fe y Cr, y en los depósitos ubicados en las cercanías de la huella también se detectaron elementos característicos del zafiro: O (56,75%) y Al (43,02%), más pequeñas trazas de hierro: Fe (0,31%).

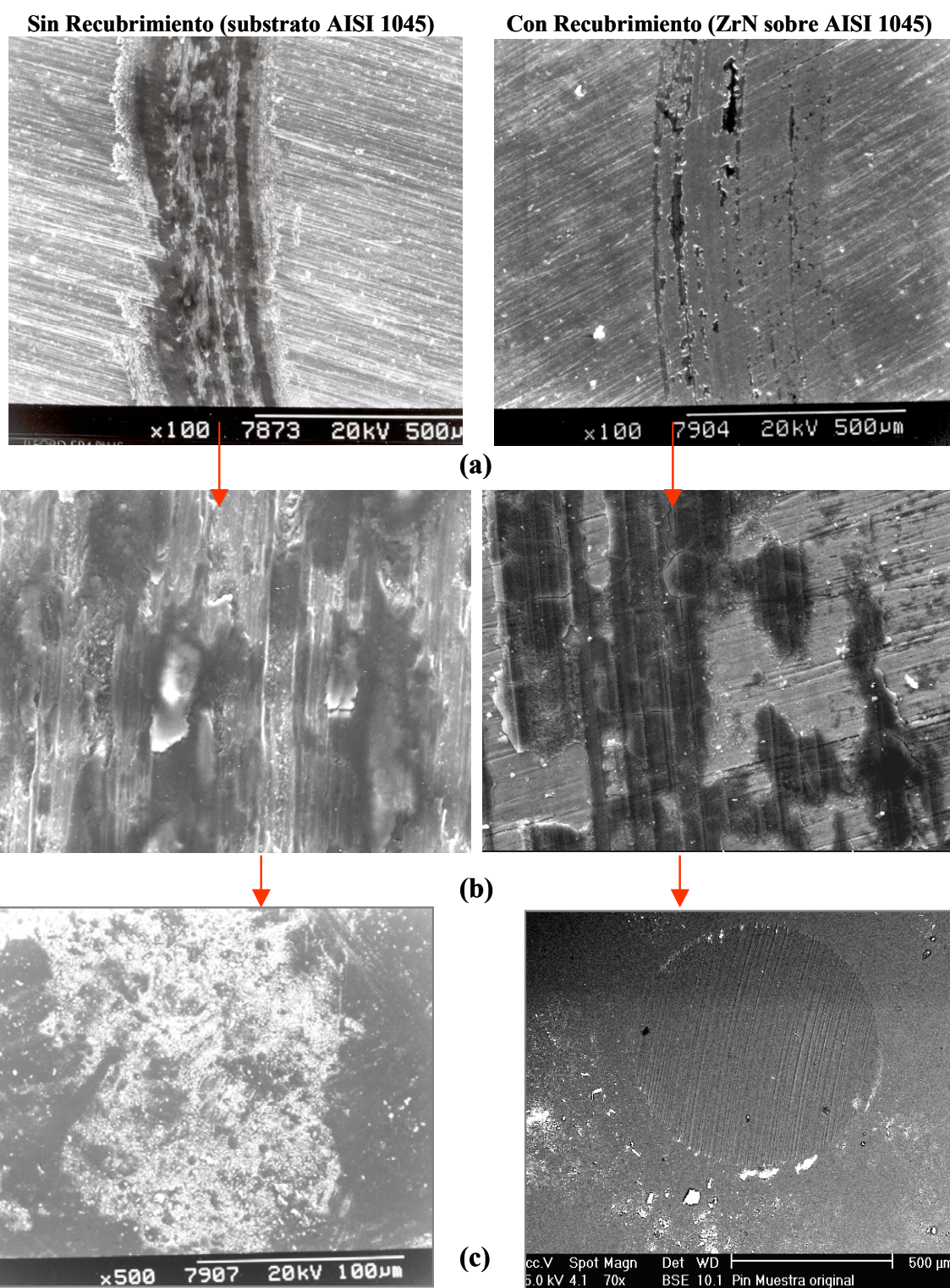
**Comportamiento Tribológico del ZrN en el Ensayo de Desgaste a T.A:** En la Tabla 3.11 se presenta un resumen de las características de importancia que definen el comportamiento tribológico del recubrimiento de ZrN y del acero AISI 1045 en el ensayo realizado a temperatura ambiente.

**Tabla 3.11. Características de la Fricción y Desgaste de los Pares Ensayados a T.A.**

Superficie Ensayada	Coeficiente de Fricción		Constante de Desgaste	
	Promedio ( $\mu_p$ )	Máx. ( $\mu_{max}$ )	Kd X 10 <sup>-6</sup> (mm <sup>3</sup> /Nm)	Kb X 10 <sup>-6</sup> (mm <sup>3</sup> /Nm)
<i>Recubrimiento de ZrN</i>	0,513	0,670	4,04	5,82
<i>Substrato AISI 1045</i>	0,674	0,769	11,77	0

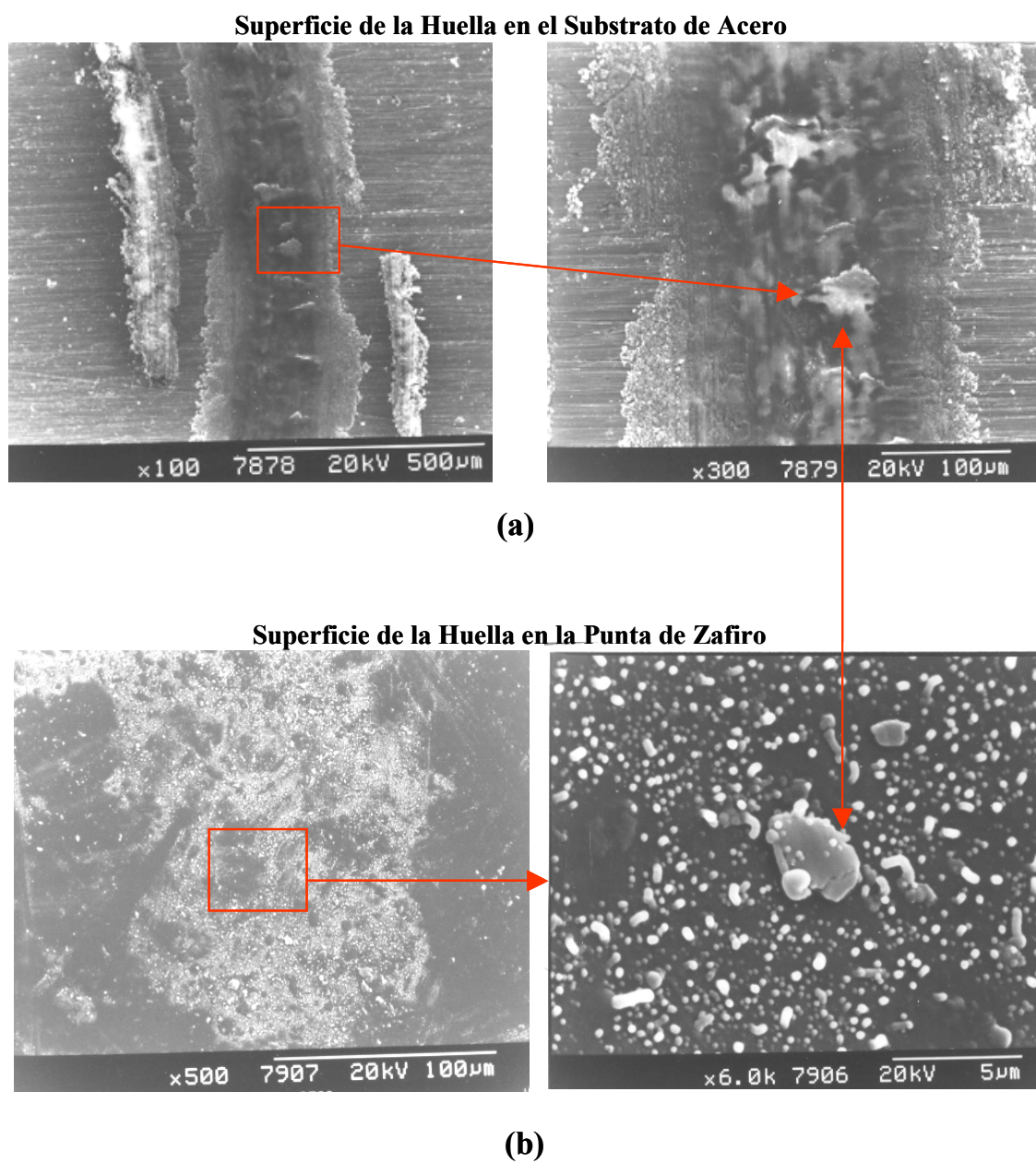
Se puede concluir a partir de los resultados indicados y de los análisis previamente realizados, que el recubrimiento de ZrN depositado mediante DIBMDCC mejora notablemente la resistencia al desgaste y la fricción del acero AISI 1045. Las constantes de desgaste Kd indican que el recubrimiento contribuye a disminuir en 2,9 veces el desgaste que ocurriría en la muestra sin el recubrimiento de ZrN. Con el recubrimiento también se mejora la fricción promedio  $\mu_p$ , los resultados indicaron una disminución de 1,3 veces en el valor  $\mu_p$  cuando el acero es recubierto con ZrN. Por otra parte, éste recubrimiento afecta la componente normal de la fuerza de fricción asistiendo en el soporte de carga, esto fue evidenciado a partir de la profundidad promedio de las huellas en las contrapartes móviles ya que la huella en la muestra sin recubrimiento fue 1,48 veces más profunda que en la muestra recubierta. Es decir, el acero recubierto con ZrN ofrece menor coeficiente de fricción, mayor resistencia al desgaste y a la penetración que el acero AISI 1045 sin recubrimiento.





**Fig.3.28 Imágenes MEB de las huellas de desgaste en las contrapartes de los pares Zafiro/1045 (substrato sin recubrir) y zafiro/ ZrN (substrato recubierto).**

(a) Detalle general de la huella en las contrapartes dinámicas sin recubrimiento (izquierda) y recubierta (derecha), (b) Detalles particulares dentro del surco de cada huella y (c) Detalles superficiales de la bola.



**Fig.3.29** Imágenes MEB de las huellas del par Zafiro/ substrato sin recubrimiento ( $\text{Al}_2\text{O}_3/1045$ ).

- (a) Detalles de la abrasión dentro de la huella del substrato
- (b) Detalles de las partículas transferidas a la superficie de la bola.



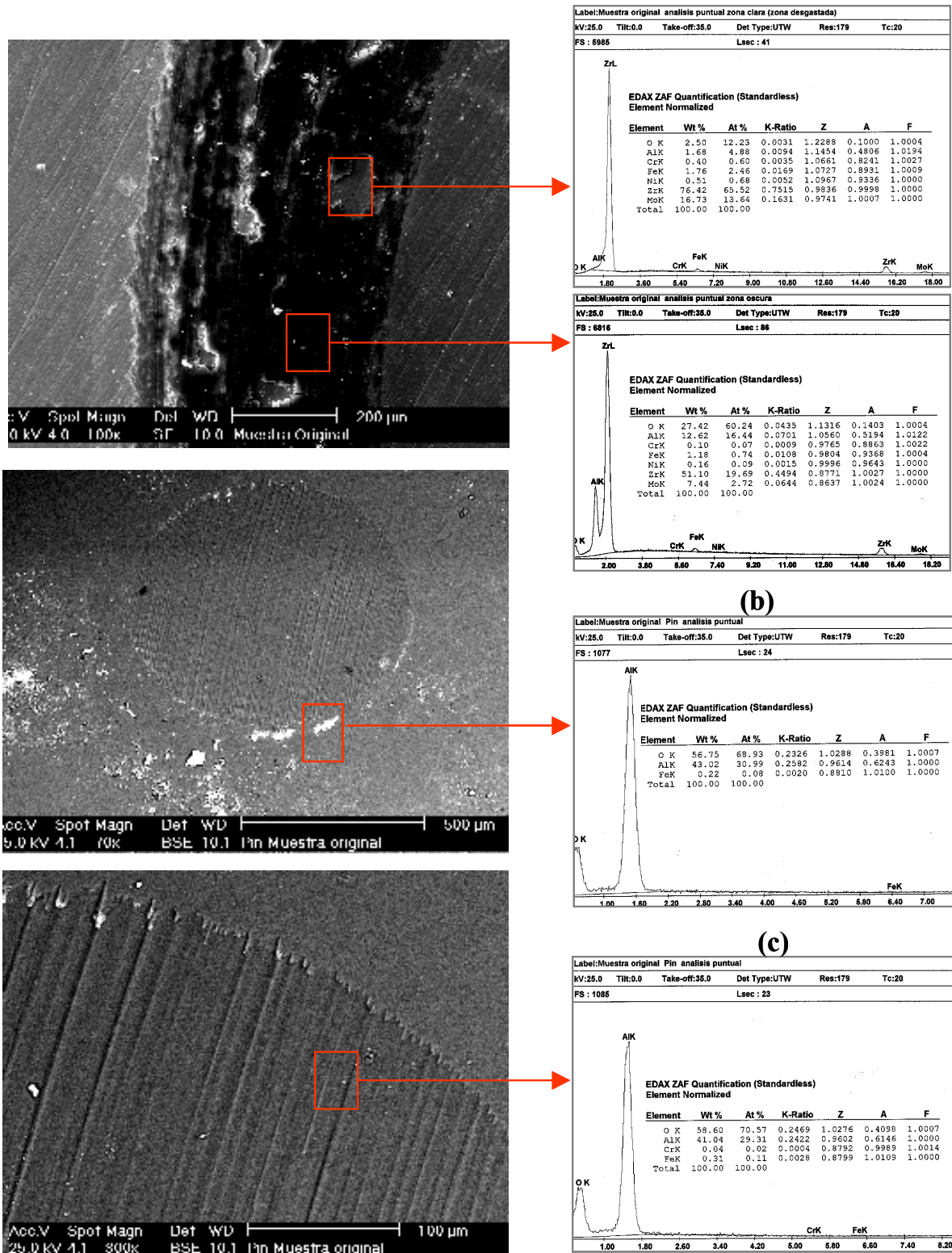


Fig.3.30 Imágenes MEB y análisis puntual (EDAX) de las huellas del par zafiro/recubrimiento (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrN).

(a) Análisis de los depósitos sobre el recubrimiento, (b) Análisis del material ubicado en las cercanías de la huella en la bola de zafiro y (c) Análisis de la superficie desgastada de la bola.

### 3.4.4) Ensayo de Desgaste a Alta Temperatura (400 y 700 °C.)

**Coefficiente de Fricción:** En las Figuras 3.31 y 3.32, se muestra el comportamiento del coeficiente de fricción en los pares Zafiro/substrato ( $\text{Al}_2\text{O}_3/1045$ ) y Zafiro/recubrimiento ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrN}$ ) ensayados a temperaturas de 400 y 700 °C, respectivamente. Mientras que en la Figura 3.33 se presenta de manera comparativa el comportamiento de la fricción del substrato de 1045 y del recubrimiento de ZrN expuestos a las tres temperaturas de ensayos (T.A, 400 y 700 °C) es decir, el comportamiento de los pares  $(\text{Al}_2\text{O}_3/1045)_{\text{T.A, 400 y 700 }^\circ\text{C}}$  y  $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrN})_{\text{T.A, 400 y 700 }^\circ\text{C}}$ .

Comportamiento a 400 °C: En la Figura 3.31 se muestra el comportamiento del coeficiente de fricción versus distancia de deslizamiento de los pares  $(\text{Zafiro}/\text{ZrN})_{400 }^\circ\text{C}$  y  $(\text{Al}_2\text{O}_3/1045)_{400 }^\circ\text{C}$ . El comportamiento de la fricción en el par  $(\text{Zafiro}/\text{ZrN})_{400 }^\circ\text{C}$  se inició con una etapa transitoria de poca duración que no excede los 90 m de recorrido. A partir de ésta distancia se estableció un comportamiento oscilatorio cuasi-estable que permaneció de esta forma hasta alcanzar los 280 m, observándose en esta etapa un incremento del coeficiente de fricción y pequeñas oscilaciones comprendidas entre los valores 0,735 y 0,671.

De la gráfica se puede apreciar que el comportamiento oscilatorio es de muy baja frecuencia y ocurre desde el inicio del ensayo hasta una distancia de deslizamiento igual a 330 m. A partir de ésta distancia la oscilación desaparece y los siguientes 170 m de deslizamiento suceden sin altos y ni bajos, y el comportamiento se hace más estable, lográndose un coeficiente de fricción promedio igual a 0,676 y un valor de 0,655 al final de la prueba, el cual fue el valor mínimo obtenido para ésta característica en el disco recubierto.

La oscilación primaria observada obedece a variaciones en la resistencia tangencial de las dos superficies del par cuando entran en contacto y se inicia la prueba a 400 °C. Esta resistencia varía en función de dos eventos de importancia que ocurren en éste ensayo:

- 1) El conjunto recubrimiento substrato es sometido a un estado de tensiones térmicas promovido por el calentamiento de la muestra que debía alcanzar y mantener 400 °C.
- 2) La película de ZrN a alta temperatura se oxida en presencia de aire, así como también lo hace el substrato cuando queda sin protección.

El calentamiento genera dilataciones y deformaciones elásticas diferentes en magnitud para el recubrimiento y para el sustrato [12]. En éste caso, tales diferencias obedecen a los coeficientes de expansión térmica (CET) del recubrimiento de ZrN y del sustrato de 1045. Los valores de CET encontrados en la bibliografía para el ZrN y el 1045 fueron  $7,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  y  $14,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , respectivamente. Esto implica que el sustrato se dilataría en mayor proporción que el recubrimiento, ocasionando esfuerzos tensiles en el recubrimiento, y cortantes sobre la interfase recubrimiento-sustrato. Cuando las tensiones ocasionadas por las diferencias de CET se combinan con las tensiones residuales provenientes del proceso de deposición, y con las ocasionadas por la aplicación de la carga normal sobre el recubrimiento, se originan estados de esfuerzos complejos que conllevan al rompimiento de la película y a la generación de pequeños fragmentos del recubrimiento que luego son trituradas durante el deslizamiento. A medida que prosigue éste comportamiento, los procesos de oxidación y trituración tienden a estabilizar el comportamiento de la fricción y esta es la razón por la que se observan oscilaciones e incremento de fricción al inicio de la prueba, y luego, el comportamiento se estabiliza en los últimos 170 m de recorrido.

Al comparar el comportamiento de los dos pares ensayados a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , se observa que en el par (Zafiro/1045) $_{400 \text{ }^\circ\text{C}}$  el comportamiento general es similar al del par (Zafiro/ZrN) $_{400 \text{ }^\circ\text{C}}$ , pero con las siguientes diferencias: en el par (Zafiro/1045) $_{400 \text{ }^\circ\text{C}}$  no hay etapa transitoria, el coeficiente de fricción es más estable desde el inicio de la prueba, las oscilaciones son de menor frecuencia y el coeficiente de fricción promedio (0,601) resultó ser levemente inferior al promedio observado (0,676) para el recubrimiento de ZrN en el par (Zafiro/ZrN) $_{400 \text{ }^\circ\text{C}}$ .

Para el caso del sustrato 1045, el comportamiento tanto al inicio del ensayo, como al final del mismo obedece a la formación de una película de óxido de hierro, la cual fue promovida también por el calentamiento de la muestra hasta los  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Esta película fue facilitadora del deslizamiento y por lo tanto la fricción no se incrementó en el transcurso de la prueba. Las pequeñas oscilaciones observadas resultaron de la generación de pequeños debris que ingresaron a la huella como resultado del barrido que hace la contraparte estática en cada ciclo. Al igual que en el caso del recubrimiento de ZrN, los últimos 170 m de recorrido en la prueba del sustrato, ocurrieron bajo condiciones de plena estabilidad y con un mínimo de oscilación del coeficiente de fricción, lo cual es indicativo de que el material interpuesto entre las partes del par alcanzó su estabilización y por eso se obtuvo una recta de pendiente nula hacia la parte final de la gráfica de fricción vs deslizamiento, como se observa en la Figura 3.31.

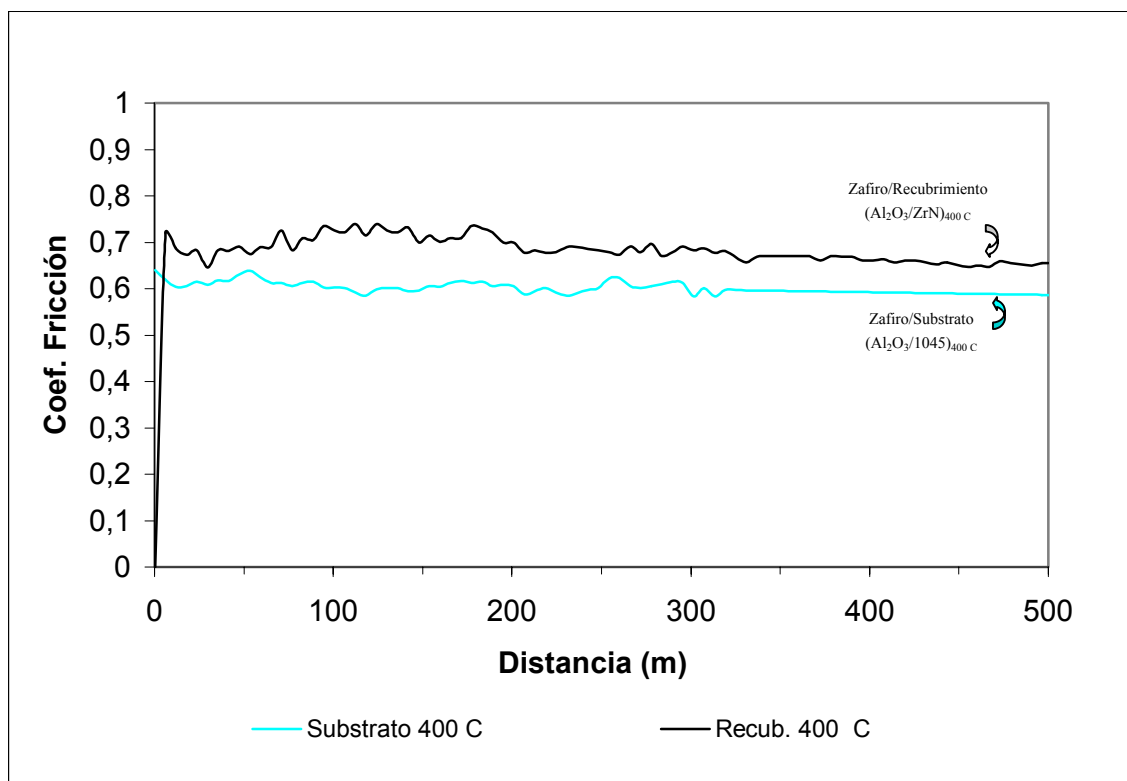


Fig. 3.31 Comportamiento del coeficiente de fricción en discos sin recubrimiento (Substrato) y recubierto (Recub.) en ensayo de desgaste realizado a 400 °C

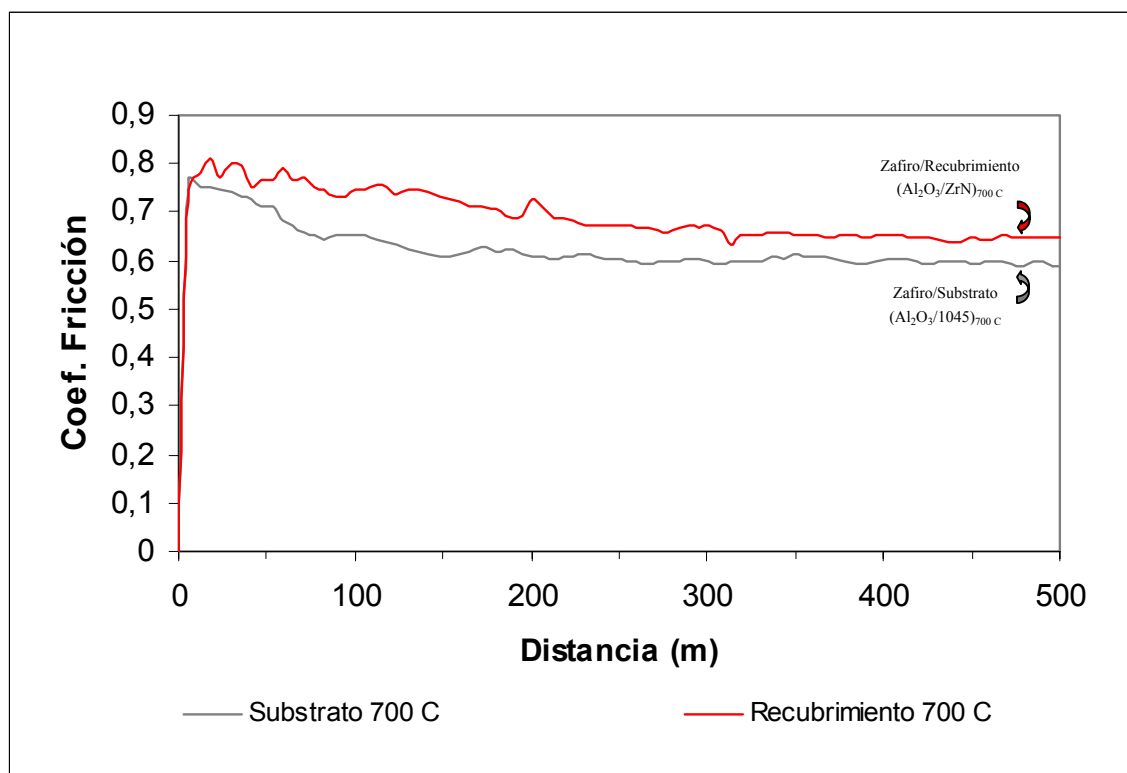


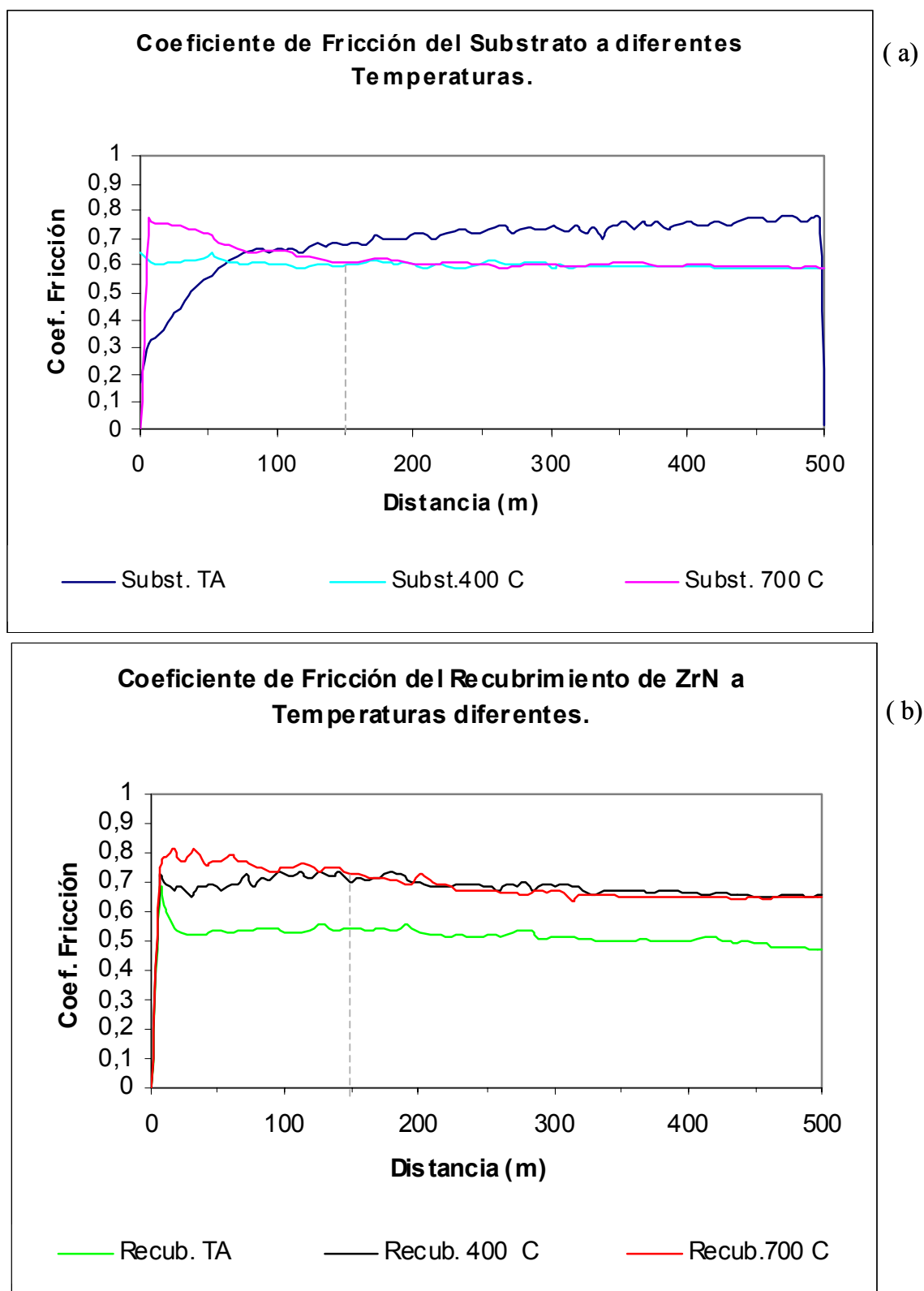
Fig. 3.32 Comportamiento del coeficiente de fricción en discos sin recubrimiento (Substrato) y recubierto (Recub.) en ensayo de desgaste realizado a 700 °C.

Comportamiento a 700 °C: La Figura 3.32 muestra el comportamiento de los pares (Zafiro/ZrN)<sub>700 °C</sub> y (Zafiro/1045)<sub>700 °C</sub>. El comportamiento de la fricción en el par (Zafiro/ZrN)<sub>700 °C</sub> se puede describir de manera general, como oscilatorio cuasi –estable. De esta Figura se observa que al principio de la prueba el coeficiente de fricción aumenta rápidamente y luego se origina una tendencia general hacia una disminución del mismo, esto ocurre en los primeros 200 m de deslizamiento, pero seguidamente esa tendencia disminuye y se logra una mayor estabilización de los valores de fricción. Los valores promedio y máximo del coeficiente de fricción fueron 0,68 y 0,81 respectivamente, el máximo valor de la fricción en ésta prueba se obtuvo al inicio de la misma y fue el mayor valor obtenido en todos los ensayos de desgaste realizados.

Durante la prueba se observaron puntos de oscilaciones pronunciadas en la curva de fricción, estos ocurrieron mayoritariamente al inicio y luego esporádicamente. El alto valor de fricción alcanzado al inicio de la prueba, es atribuible a la altura y distribución espacial de las asperezas ocasionadas por partículas de óxido, así como a la formación de microgrietas generadas por las tensiones térmicas originadas durante el calentamiento y permanencia a la temperatura de 700 °C.

Al comparar el comportamiento anterior con el del par (Zafiro/1045)<sub>700 °C</sub>, se observó un comportamiento similar al del par (Zafiro/ZrN)<sub>700 °C</sub>, pero esta vez, la curva mostró menos oscilaciones (más suavizada), y los valores del coeficiente de fricción promedio (0,68), máximo (0,78) y mínimo (0,59), resultaron ser inferiores al del par (Zafiro/ZrN)<sub>700 °C</sub>. Esta comparación puede observarse en la Figura 3.32.

En las Figuras 3.33 (a) y (b) se muestra de manera comparativa el comportamiento del coeficiente de fricción de los pares Zafiro/1045 y Zafiro/ZrN expuestos a las tres temperaturas de ensayo. En la gráfica 3.33 (a) se demuestra que mediante el incremento de temperatura de exposición, el coeficiente de fricción en los pares (Zafiro/1045)<sub>400 y 700 °C</sub> disminuye. En las dos curvas correspondientes a las pruebas realizadas a alta temperatura, se observa claramente la existencia de un período de transición en el que se alcanzan altos valores de fricción, pero a partir de los 150 m de recorrido el coeficiente de fricción se estabiliza alrededor de un valor que es común (0,61) para los pares sometidos a alta temperatura, mientras que en el par (Zafiro/1045)<sub>T.A.</sub>, expuesto a temperatura ambiente la fricción es un poco mayor (0,68) a ésta misma distancia, y luego tiende a incrementarse paulatinamente a medida que aumenta la distancia de deslizamiento.



**Fig. 3.33 Comparación del comportamiento de la fricción en el ensayo de desgaste realizado a distintas temperaturas.**

( a ) discos sin recubrimiento (Substrato) y ( b ) discos recubiertos (Recub.)



Es obvio a partir de la Figura 3.33 (a) que la oxidación ocurrida a alta temperatura disminuye la resistencia tangencial al movimiento, y ello es debido a que la película de óxido de hierro depositada de manera natural sobre el substrato de acero AISI 1045 actúa como lubricante al disminuir la fricción entre el Zafiro y este acero.

En la Figura 3.33 (b) se mostró una comparación similar a la anterior, pero en este caso se trata de los pares (Zafiro/ZrN)<sub>T.A.</sub>, 400 y 700 °C, expuestos a las mismas temperaturas. En ésta Figura destaca que el mejor comportamiento en cuanto al coeficiente de fricción, se obtiene para el par (Zafiro/ZrN)<sub>T.A.</sub> expuesto a temperatura ambiente. La etapa transitoria en éste par es bastante reducida en comparación con la de los otros dos pares, los cuales tienden a adoptar el mismo comportamiento a medida que avanza la prueba. Los coeficientes de fricción promedio a 400 y 700 °C son aproximadamente iguales (0,676 y 0,685) y éstos a su vez son 1,32 veces mayores que el de su similar expuesto a 23 °C; es decir, mayores al coeficiente de fricción promedio (0,513) resultante del par (Zafiro/ZrN)<sub>T.A.</sub>

Es evidente a partir de los resultados presentados que el incremento de temperatura actúa de manera desfavorable en el recubrimiento de ZrN ya que el coeficiente de fricción se incrementa.

**Constante de Desgaste:** Al igual que para el caso de los pares ensayados a temperatura ambiente, las huellas en las contrapartes de cada par fueron medidas y analizadas. De ésta forma, las características de importancia que definen el comportamiento tribológico a alta temperatura fueron evaluadas. Las Figuras 3.34 hasta la 3.42 muestran detalles generales y particulares para cada par expuesto a alta temperatura.

Morfología de las huellas en la contraparte móvil de los pares ensayados a 400 °C (discos): Las Figuras 3.34 y 3.35 muestran de manera comparativa el aspecto general de las huellas en las muestras recubierta y sin recubrir, así como el perfil característico y el aspecto de algunas de las zonas del trayecto de las huellas generadas a 400 °C. En estas huellas, al igual que en las obtenidas en el ensayo a temperatura ambiente, también se observaron variaciones del ancho, la profundidad y área de la huella con el sentido del deslizamiento (SDE). Los promedios de éstos parámetros indicaron que en el substrato se obtiene menor ancho, profundidad de huella y volumen desgastado (Vd), y por lo tanto se consigue una menor tasa de desgaste (Kd) que en la muestra recubierta con ZrN.

En la contraparte recubierta se observó una huella irregular y de profundidad variable tal como se indica la Tabla 3.12 y se muestra en las Figuras 3.34 (b) y 3.35 (a). En esas Figuras se puede apreciar que en el surco de huella se presenta una cierta periodicidad en cuanto a variaciones en el ancho de huella; es decir, hay zonas anchas y angostas que se alternan y repiten generando un patrón que sugiere un cierto detenimiento o mayor contacto intermitente de las partes del par. Es por ello que la vista desde un plano frontal de la huella muestra una especie de ondulación lateral al presentarse zonas alternas de ensanchamiento y encuellamiento sucesivos. Esto se evidencia en las Figuras 3.34(c) derecha, y 3.35(a).

**Tabla 3.12. Características de las huellas en las Partes Móviles de los Pares Ensayados a 400 °C.**

Zona (SDE)	(Par Zafiro/substrato)					(Par Zafiro/Recubrimiento)				
	Ancho (Máx.) $\mu m$	Prof. (Máx.) $\mu m$	Area $\times 10^{-6}$ $mm^2$	Vol. $\times 10^{-4}$ $mm^3$	Kd $\times 10^{-6}$ $mm^3/Nm$	Ancho (Máx.) $\mu m$	Prof. (Máx.) $\mu m$	Area $\times 10^{-6}$ $mm^2$	Vol. $\times 10^{-4}$ $mm^3$	Kd $\times 10^{-6}$ $mm^3/Nm$
1	592,8	2,34	151,0	38,07	3,81	798,0	12,76	4781	1201,6	120,0
2	433,2	1,81	166,0	41,62	4,16	798,0	9,37	3897	979,33	97,9
3	410,4	3,42	277,0	69,74	6,97	629,6	9,25	3995	1004,2	100,0
4	456,0	1,54	132,0	33,18	3,32	798,0	11,14	4469	1123,2	112,0
<b>Prom.</b>	<b>473,1</b>	<b>2,28</b>	<b>121,0</b>	<b>45,65</b>	<b>3,04</b>	<b>755,9</b>	<b>10,63</b>	<b>4285,5</b>	<b>1076,9</b>	<b>107,47</b>

Debido a que el objetivo principal de éste estudio es la caracterización del recubrimiento de ZrN, no se hicieron estudios adicionales en el par (Zafiro/1045)<sub>400 °C</sub> expuesto a alta temperatura. Sin embargo, al comparar el patrón de desgaste de éste par con el de su similar recubierto (Zafiro/ZrN)<sub>400 °C</sub>, se observaron diferencias apreciables en cuanto a la oxidación. Se pudo apreciar oxidación severa en toda la superficie del disco de 1045 y particularmente en el surco de la huella, allí se encontró evidencia de alguna ganancia de material en forma irregular en todas las zonas del recorrido de la huella; esto se puede constatar en la Figuras 3.34 (c) izquierda y 3.35 (b).

En la Figura 3.36 se muestra a diferentes aumentos, el patrón de desgaste ocurrido en la muestra recubierta con ZrN. La parte (a) destaca que en la superficie desgastada hay zonas aisladas en las que no se observa recubrimiento (zonas oscuras) y zonas en las que todavía hay evidencia del mismo (zonas claras). En las partes (b) y (d) se muestran las zonas donde todavía existe recubrimiento, este se observa compactado en algunas zonas y deteriorado en otras, donde fácilmente se vislumbra el sustrato; mientras que en el fondo de las zonas en las que la huella es profunda, no se detectó recubrimiento como tal, pero sí se detectaron partículas finamente trituradas de materiales del

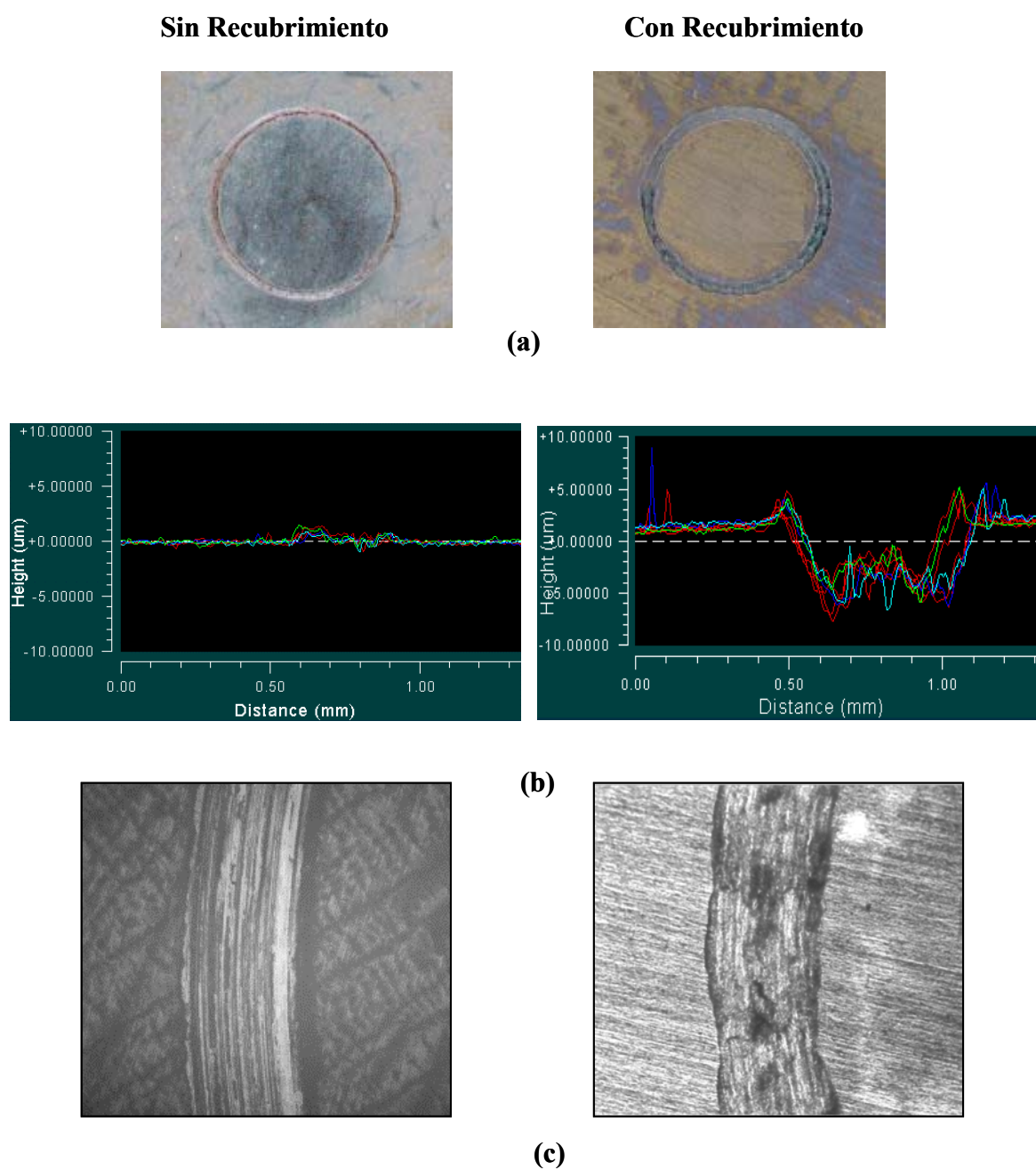
recubrimiento y sustrato, así como también estuvieron presentes óxidos originados por la oxireactividad del recubrimiento y del sustrato a la temperatura de prueba.

Hacia los bordes de la huella, se evidenció agrietamiento lateral del recubrimiento posiblemente debido a las tensiones impuestas durante la prueba. Adicionalmente, se observaron gran cantidad de pequeñas virutas o debris muy finos generados por la remoción del recubrimiento y de los óxidos formados previamente durante el calentamiento, y luego durante el deslizamiento. Estos detalles están presentes en las Figuras 3.36 (c) y (e).

En la Figura 3.37 (a) se han indicado las composiciones puntuales (EDAX) en las zonas donde se evidenció rastros del recubrimiento y en las zonas donde este se consideró ausente. En las zonas con rastros del recubrimiento se detectaron principalmente los elementos Fe (38,45%), Zr (28,39%), O(20,83%), Mo (11,19%) y residuos de Al (0,64%), Cr y Ni; mientras que en las zonas desprovistas de recubrimiento se detectaron los elementos Fe (60,13%), O (25,37%) Zr (6,55%), Mo (7,79%) y residuos de Cr y Ni.

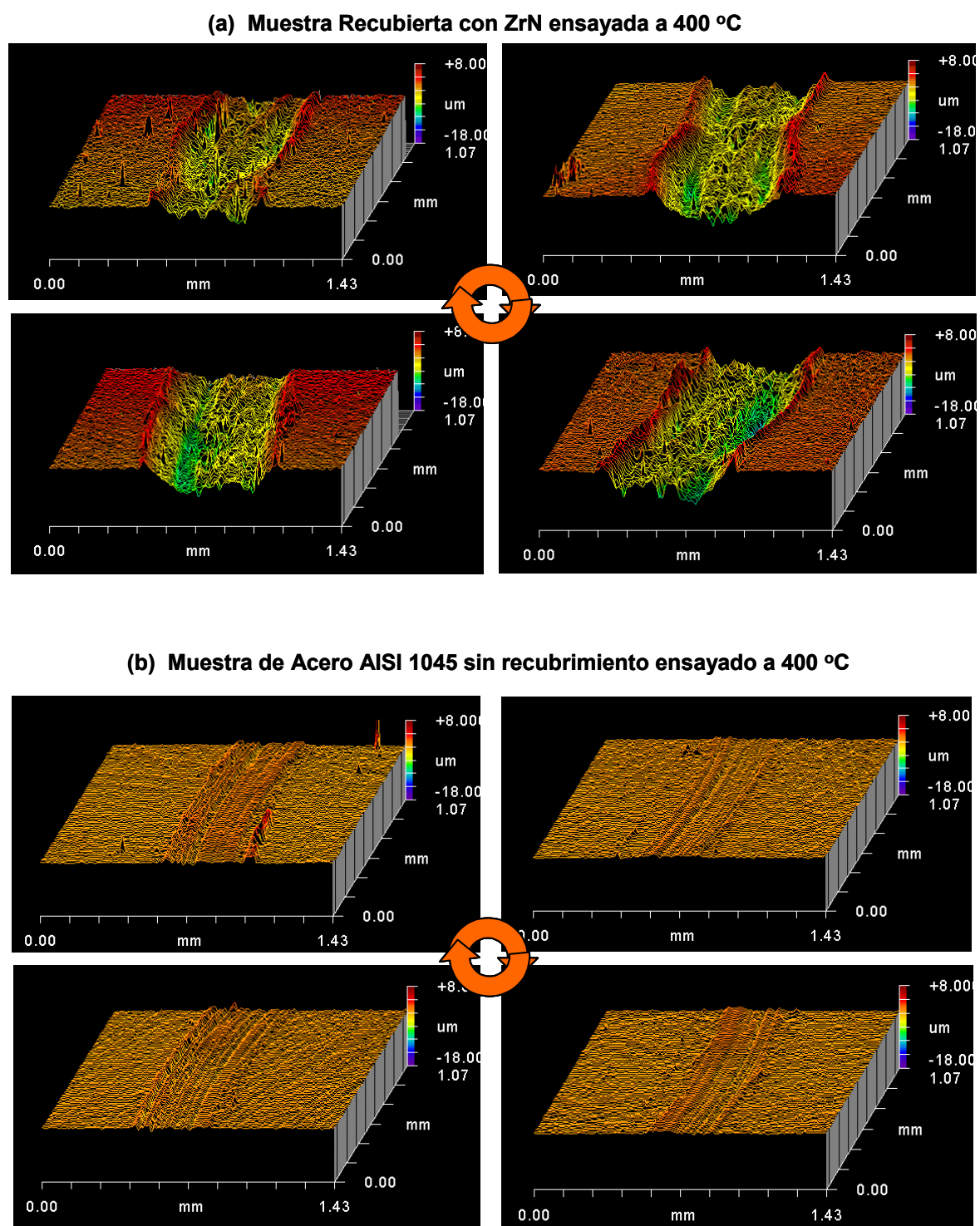
De los análisis, se evidencia que las zonas claras son en efecto restos del recubrimiento ya que en las mismas hay mayor presencia del elemento Zr. Además destaca en ambas zonas, la presencia de Fe y O lo cual es indicativo de falta de recubrimiento y de la ocurrencia de un proceso de oxidación que por la concentración y reactividad de los elementos presentes favorece la formación de óxidos. Se supone que en primera instancia se formarían óxidos de hierro del tipo FeO; y en segunda instancia, óxinitruros de tipo  $ZrN_xO_y$ , óxidos de zirconio del tipo  $ZrO_2$ , y de otros tipos de compuestos como  $Mo_2N$ , formados con uno o varios del resto de los elementos que posean gran afinidad por el nitrógeno y el oxígeno. Adicionalmente, destaca que en general hay muy poco porcentaje de Al en la huella, lo cual es indicativo de la reducida transferencia de material desde la contraparte estática.

Morfología de la huella en la contraparte estática de los pares expuestos a 400 °C: Para el caso de las contrapartes estáticas de los pares ensayados a 400 °C, se observó que en el par Zafiro/1045 no se generó huella alguna en la bola, y en el par Zafiro/ZrN, esta no presentó una geometría plana como la observada en el par Zafiro/ZrN ensayado a T.A.



**Fig. 3.34 Características de las huellas de desgaste obtenidas a 400 °C.**

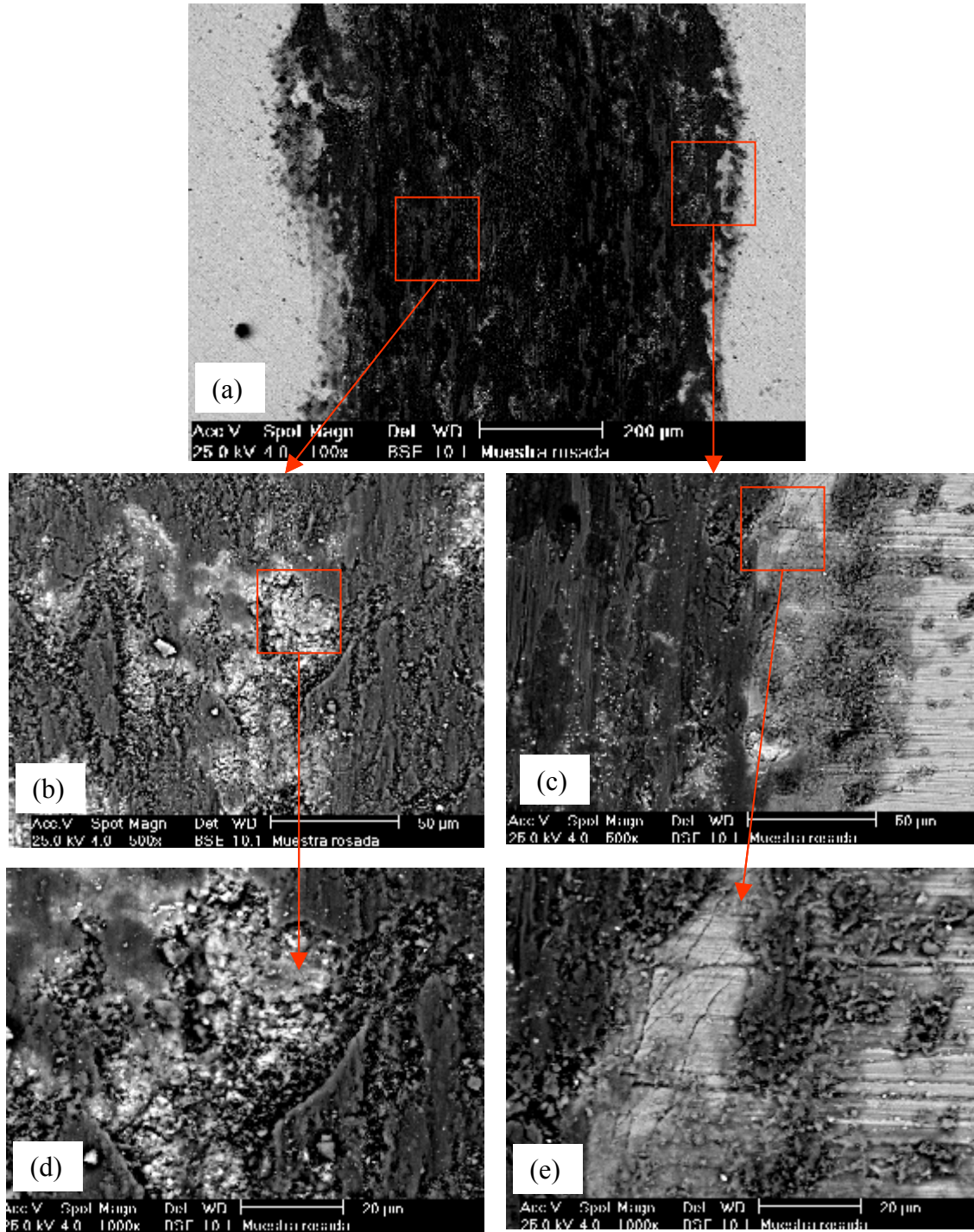
(a) Vista general de las huellas observadas mediante estereoscopio, (b) Perfil de las huellas obtenidas por perfilometría y (c) Una de las secciones de la huella observada mediante microscopía óptica.



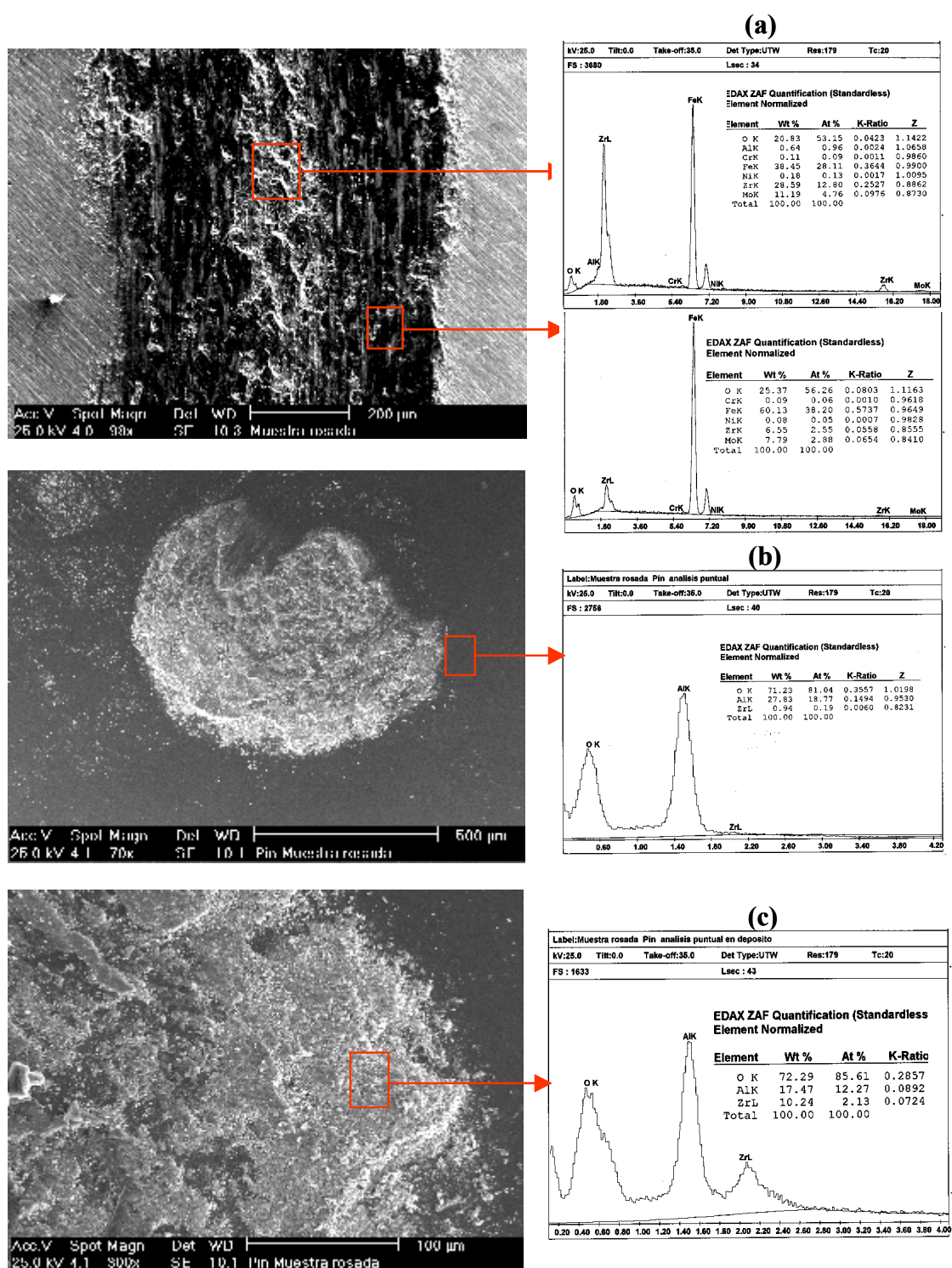
**Fig. 3.35 Perfiles 3D de las huellas producidas en el Ensayo de Desgaste realizado a 400 °C.**

(a) Variaciones de la huella con el sentido de deslizamiento en el ensayo (SDE) en muestra recubierta con ZrN y (b) en muestra de sustrato sin recubrir.





**Fig.3.36** Imágenes MEB en modalidad BSE que muestran detalles en los borde e interior de la huella de desgaste ocurrida a 400 °C.



**Fig.3.37** Imágenes MEB y análisis puntual (EDAX) en las huellas del par Zafiro/recubrimiento ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrN}$ ) expuesto a  $400^\circ\text{C}$ .

(a) Análisis dentro de la huella de la contraparte móvil, (b) Análisis en la zona plana o desgastada de la bola de zafiro y (c) En depósitos ubicados en la superficie de la bola.

En las Figuras 3.37 (b) y (c) se muestra la evidencia de lo indicado anteriormente para la contraparte estática del par (Zafiro/ZrN)<sub>400 °C</sub>. En la huella de ésta contraparte (punta de zafiro) no se observó efecto abrasivo, pero sí un frente de acumulación de material rico en oxígeno, aluminio y zirconio, lo cual indica que hubo un desgaste de tipo adhesivo donde el material del recubrimiento se adhirió a la bola, es decir, en este desgaste ocurrió transferencia de material prácticamente en un solo sentido, del disco hacia la bola.

Los análisis puntuales (EDAX) realizados sobre la superficie de la bola de zafiro mostraron que en las zonas donde no se observó material acumulado la composición: O (71,23%) y Al (27,83%), es representativa de la naturaleza del zafiro, pero también se detectaron trazas de Zr (0,94%); mientras que en las zonas donde se acumuló material, el contenido de Zr (10,24%) fue mayor, y la concentración de O (72,29%) y Al (17,47%) varió levemente con respecto a la detectada en la superficie limpia de la bola. Esto puede verificarse a partir de las Figuras 3.37 (b) y (c).

Los valores de concentración de los elementos detectados confirman que el mecanismo de desgaste ocurrido fue por adhesión de partículas muy finas del zirconio presente en el recubrimiento, posiblemente combinado con oxígeno bajo las formas de ZrN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> y/o ZrO<sub>2</sub>.

Morfología de las huellas en la contraparte móvil de los pares ensayados a 700 °C: Las Figuras 3.38 hasta la 3.41 muestran las características de las huellas producidas en la superficie de las muestras expuestas a 700 °C, y en la Tabla 3.13 se recogen los valores de los parámetros evaluados. Aún cuando las huellas no presentaron características aptas como para evaluar las constantes de desgaste Kd, se realizaron mediciones aproximadas tomando en consideración solamente las zonas de los surcos en los que se detectaron pérdida mayoritaria de material.

**Tabla 3.13. Características de las huellas en las partes móviles de los pares ensayados a 700 °C.**

Zona (SDE)	(Par Zafiro/substrato)					(Par Zafiro/Recubrimiento)				
	Ancho (Máx.) $\mu m$	Prof. (Máx.) $\mu m$	Area $\times 10^{-6}$ $mm^2$	Vol. $\times 10^{-4}$ $mm^3$	Kd $\times 10^{-6}$ $mm^3/Nm$	Ancho (Máx.) $\mu m$	Prof. (Máx.) $\mu m$	Area $\times 10^{-6}$ $mm^2$	Vol. $\times 10^{-4}$ $mm^3$	Kd $\times 10^{-6}$ $mm^3/Nm$
1	1026	!8,86	1487	373,8	37,4	456	!31,8	9215	2315,9	232
2	1254	!10,0	3078	773,7	77,4	789	!40,94	5418	1361,7	136
3	912	!4,71	747	187,8	18,8	526	!51,20	8574	2154,9	215
4	1049	!5,29	1151	289,4	28,9	526	!27,63	9675	2431,6	243
<b>Prom.</b>	<b>1060,3</b>	<b>!7,21</b>	<b>1616</b>	<b>406,2</b>	<b>40,6</b>	<b>574,3</b>	<b>!37,89</b>	<b>8221</b>	<b>2066,1</b>	<b>207</b>



Los resultados indicaron que la huella obtenida en ambas superficies (substrato 1045 y recubrimiento ZrN) son bastante diferentes. En cuanto al ancho, se estimó que la huella en el substrato es 1,8 veces más ancha que la originada en el recubrimiento y en cuanto a la profundidad, se observó que la máxima profundidad de la huella en ambas superficies es bastante irregular y difícil de cuantificar ya que se presentan picos y valles dentro del surco de las mismas. Esta es la razón por la cual aparece el signo más-menos ( $\pm$ ) precediendo los valores de profundidad máxima de la huella, en la Tabla 3.13.

Los cambios abruptos observados en la topografía del surco de huella son debidos a la ocurrencia de un proceso de oxidación severo y a un mecanismo de desgaste abrasivo-adhesivo no uniforme. A pesar de las irregularidades topográficas se pudo determinar que la relación Ancho/Máxima Profundidad de huella, es mayor para el disco sin recubrimiento (147:1) en comparación con la del disco recubierto (15:1); es decir, el surco de la huella es más estrecho y profundo para la muestra recubierta con ZrN en comparación con el surco del substrato, tal como se aprecia en las Figuras 3.38 y 3.39.

Al comparar las áreas, volúmenes de desgaste y constantes  $K_d$  de las contrapartes expuestas a 700 °C se concluyó que el desgaste en la muestra con recubrimiento es aproximadamente 5 veces mayor que el desgaste en la muestra sin recubrir.

Con la exposición a 700 °C las superficies de los discos ensayados fueron afectadas de manera severa durante la prueba. En la muestra sin recubrimiento se observó oxidación exagerada dentro y fuera de la huella de desgaste; mientras que en la muestra recubierta se observaron múltiples puntos de fallas en el recubrimiento, caracterizados por pequeños cráteres donde destaca el levantamiento del recubrimiento de ZrN y muchos fragmentos de éste, dispersos sobre toda la superficie y dentro de la huella de desgaste. Estos detalles se observan claramente en la Figura 3.40.

En la Figura 3.40 (a) se puede apreciar que hacia los bordes de la huella ocurrió levantamiento del recubrimiento de manera irregular; algunas zonas presentaron múltiples grietas finas y paralelas, posiblemente ocasionadas por las tensiones tensiles y térmicas debidas a los esfuerzos normales y tangenciales comunes en la prueba. En éste caso, las ocurrencias descritas pudieron acentuarse de manera especial, por las mayores diferencias de dilatación entre recubrimiento y substrato, y de manera particular, entre algunas zonas microscópicas donde previamente se habían observado poros y partículas de composición diferente a la del recubrimiento.

En las Figuras 3.40 (b) y (d) se puede observar que en el recubrimiento surgieron múltiples grietas que fracturaron al recubrimiento a través de su espesor, especialmente en las cercanías de la huella, y de algunas ubicaciones se liberaron pequeños fragmentos que se ubicaron en las adyacencias de los bordes de la huella de desgaste y dentro de la huella de desgaste.

Al igual que para el caso de la muestra expuesta a 400 °C, en éste caso también se observó desprotección del sustrato dentro del surco de la huella, pero en mayor proporción; solo pequeñas porciones del recubrimiento fueron detectadas dentro del surco, las mismas se presentaron en forma de costras delaminadas o placas irregulares, y también como mezcla de partículas trituradas. Las partículas de diferentes tamaños (1-20  $\mu\text{m}$ ), fueron embebidas en el sustrato con el paso de la bola, o simplemente se alojaron en zonas de labrado profundo. Algunos de los detalles descritos se aprecian en las Figuras 3.40 (c) y (e).

La Figura 3.41 muestra imágenes tomadas en modalidad de electrones secundarios (SE) y espectros de análisis puntuales (EDAX) realizados en la superficie de las huellas del par Zafiro/ZrN expuesto a 700 °C. En la parte (a) se puede apreciar el aspecto de costra descrito previamente, así como también algunas partículas sueltas sobre la huella.

Al realizar microanálisis (EDAX) en la superficie de la huella se observó que los elementos mayoritariamente presentes fueron: Fe (74,01%), O (17,25%), Mo (4,67%), Zr ( 2,28%), Al (0,78%) y otros en menor proporción que son característicos del sustrato. De nuevo, se observa la presencia mayoritaria de Fe y O, y muy poca transferencia del material de la bola hacia la huella en el disco. Los elementos presentes indican que hubo oxidación, que el desgaste profundizó hasta el sustrato de donde se generaron costras y partículas que se mezclaron con las originadas a partir de la destrucción del recubrimiento y de la intercapa de Mo.

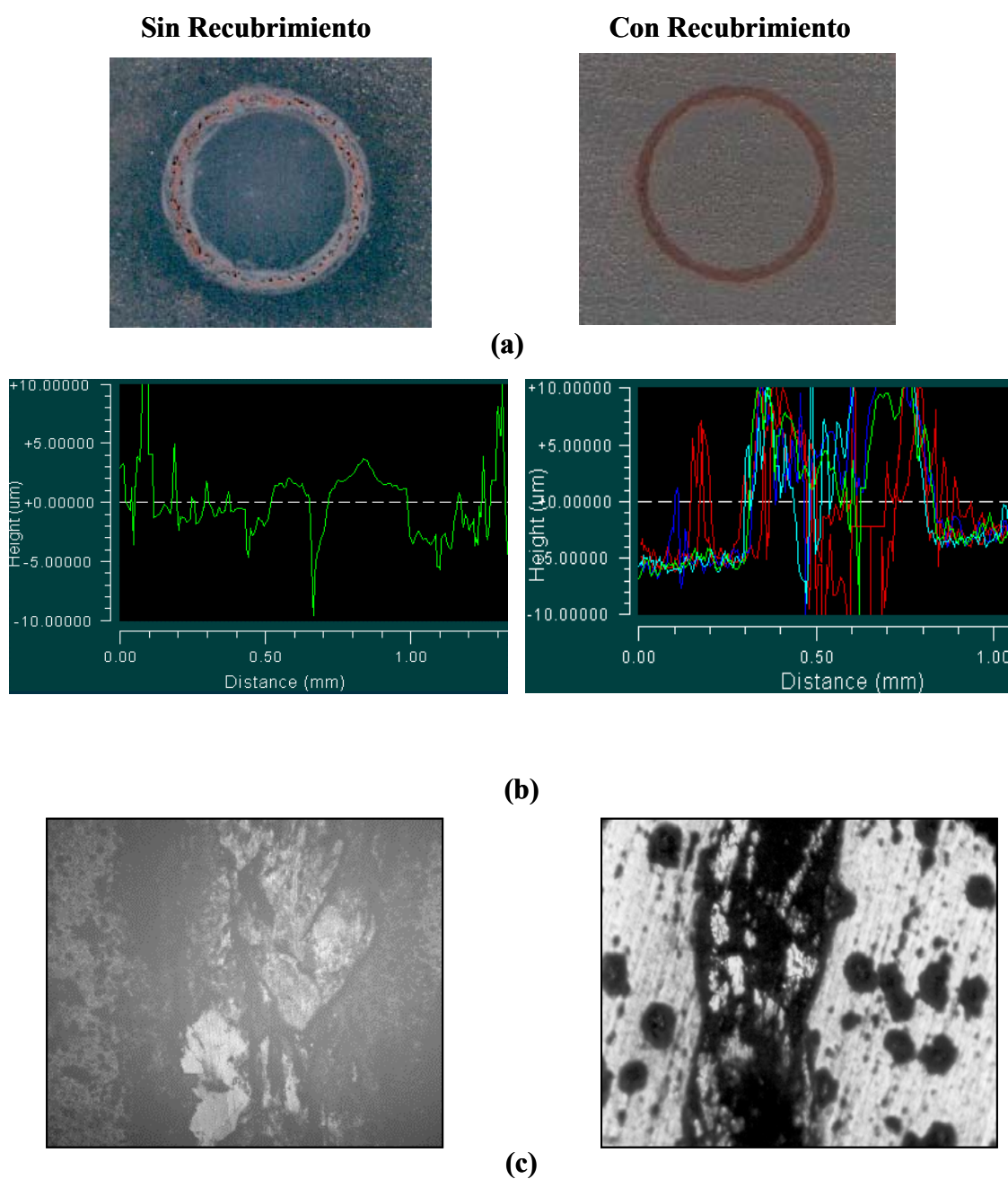
Morfología de las huellas en la contraparte estática de los pares ensayados a 700 °C: En la contraparte estática del par Zafiro/1045 expuesto a 700 °C no se llegó a generar una huella, mientras que en la contraparte estática del par Zafiro/ZrN se obtuvo una huella con una zona central plana inscrita en un círculo de diámetro promedio igual a 685  $\mu\text{m}$ , también hubo un efecto abrasivo adicional de las partículas y del recubrimiento levantado desde el sustrato que ocasionó abrasión no uniforme fuera de

ésta zona circular, motivo por el cual se obtuvo una prolongación lateral de la huella y la geometría general de la misma cambió de circular a elíptica u ovalada, tal como se aprecia en la Figura 3.41 (b).

De las Figuras 3.41 (b) y (c) se observa que fuera de la zona de desgaste de la bola, se encontraron residuos de desgaste formados por óxidos de hierro y de zirconio así como partículas de otros elementos desprendidos de la contraparte móvil que se adhirieron alrededor de la huella plana.

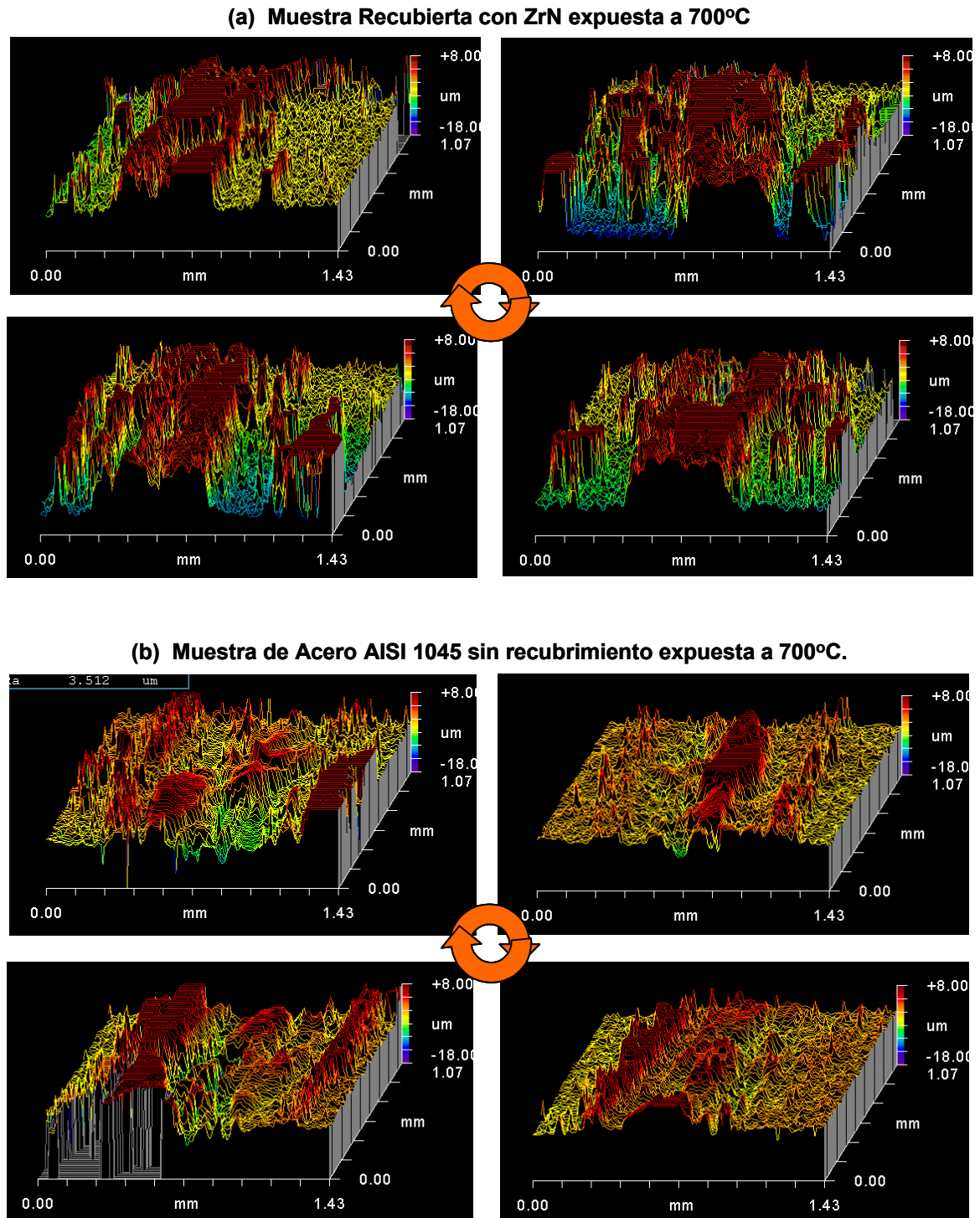
Al comparar el aspecto de ésta huella con la obtenida a 400 °C, se observa que el mecanismo de desgaste cambió con el incremento de temperatura. A 700 °C, el mecanismo de desgaste fue abrasivo-adhesivo, el componente abrasivo que intervino en el mecanismo estuvo constituido por los fragmentos de recubrimiento desprendidos desde los cráteres microscópicos formados originalmente por el calentamiento hasta 700 °C. Al iniciarse el ensayo, éstos fragmentos fungieron como abrasivo dentro del canal de desgaste ocasionando labrado y generación de la huella plana en la bola. También incidieron en éste desgaste las porciones del recubrimiento que se levantaron, agrietaron y desprendieron en los bordes de la huella; pero los cráteres de mayor altura, erigidos en las cercanías de los bordes de la huella en la contraparte móvil, ocasionaron la irregularidad observada en cuanto a la forma ovalada de la huella en la punta de zafiro.

El componente adhesivo observado sobre la superficie de la punta de zafiro, estuvo formado por los óxidos de hierro y zirconio así como por otros tipos de partículas finas procedentes del substrato, las cuales ocasionaron inicialmente la abrasión y luego, durante el proceso éstas fueron trituradas y convertidas en otras de menor tamaño que facilitaron el deslizamiento. Estas partículas disminuyeron el coeficiente de fricción, y finalmente quedaron adheridas y acumuladas hacia el borde de la zona plana labrada en la superficie de la bola. Estos aspectos pueden ser verificados a partir de las imágenes y los espectros presentados en las Figuras 3.41 (b) y (c), así como en la Figura 3.42 donde se han arreglado imágenes MEB a diferentes aumentos para establecer una comparación de los detalles relevantes que diferencian el aspecto de las huellas obtenidas en las contrapartes de los pares Zafiro/ZrN ensayados a 400 y 700 °C.



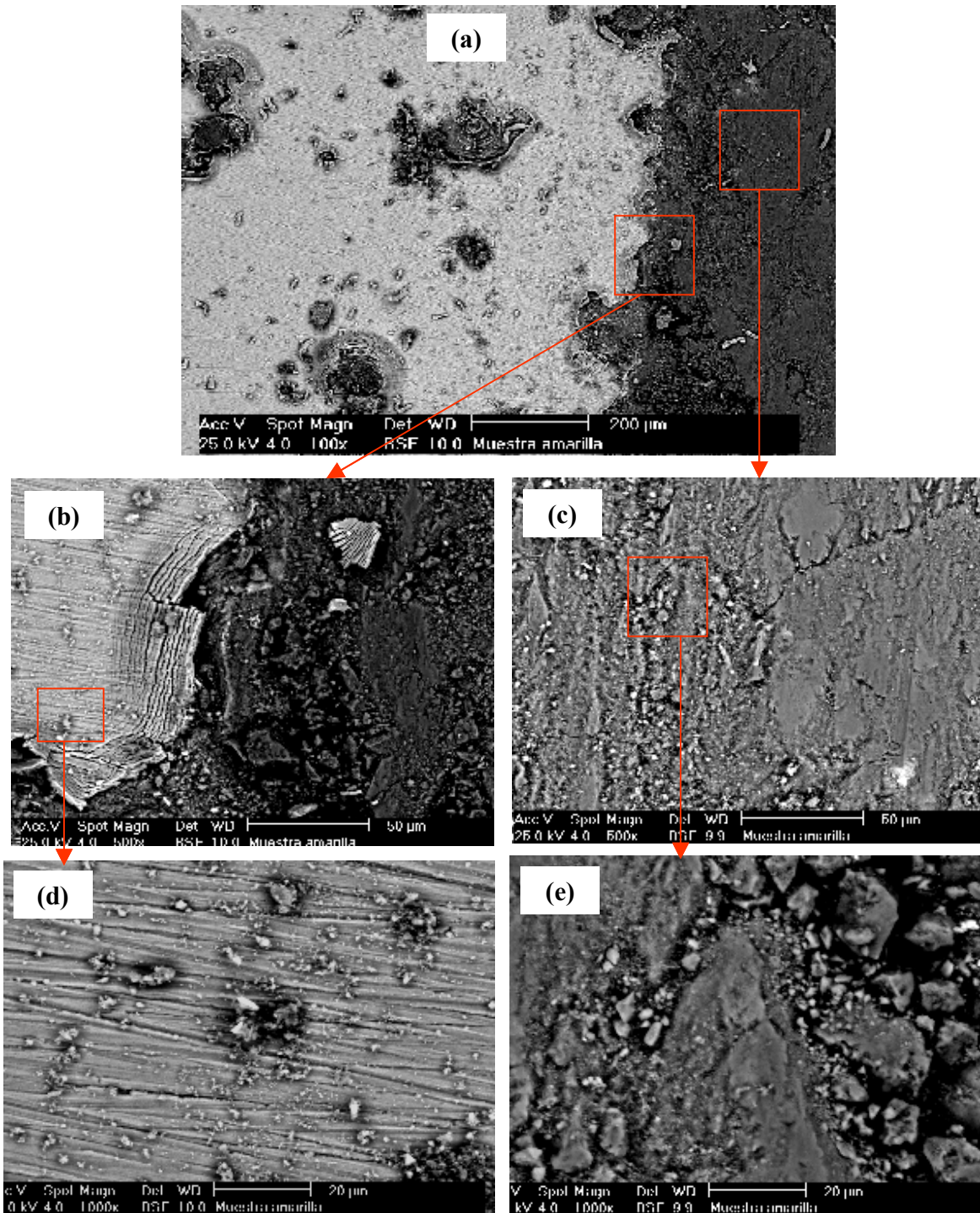
**Fig. 3.38 Características de las huellas de desgaste obtenidas a 700 °C.**

- a) Vista general de las huellas observadas mediante estereoscopio, (b) Perfil de las huellas obtenidas por perfilometría y (c) Una de las secciones de la huella observada mediante microscopía óptica.



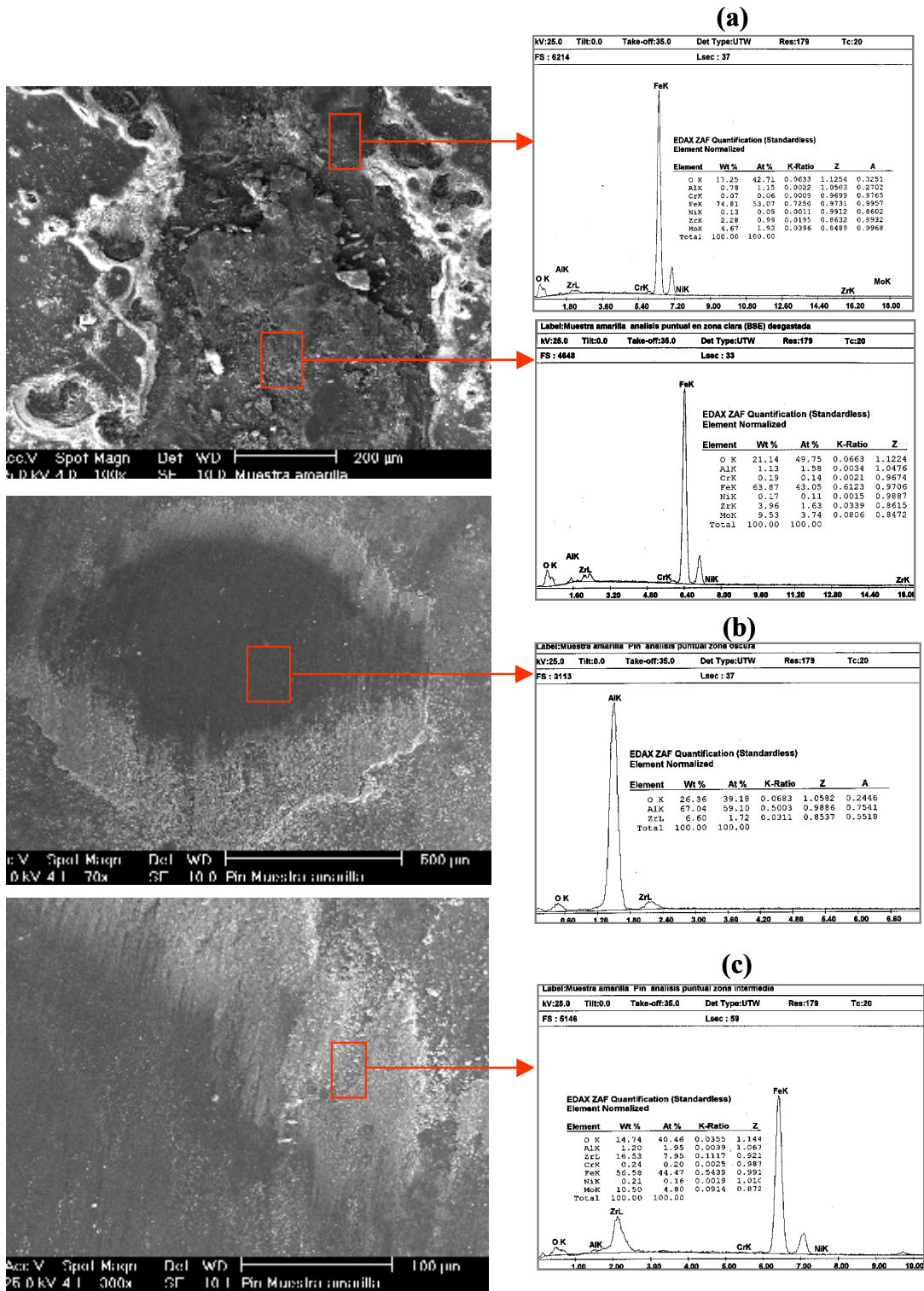
**Fig. 3.39** Perfiles 3D de las huellas producidas en el Ensayo de Desgaste realizado a 700 °C.

Variaciones de la huella con el sentido de deslizamiento en el ensayo (SDE): (a) en la muestra recubierta con ZrN y (b) en muestra de sustrato sin recubrir.



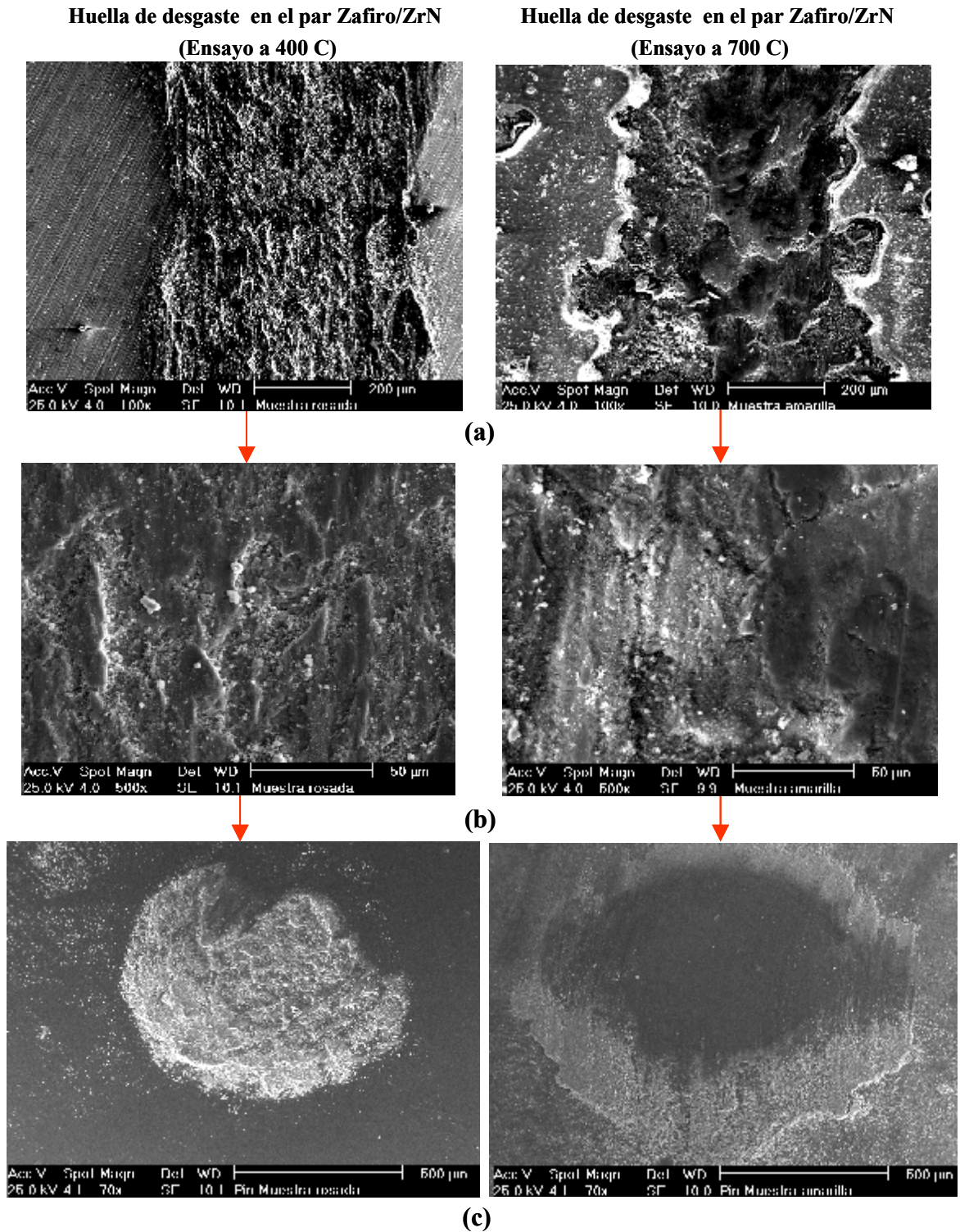
**Fig. 3.40** Imágenes MEB en modalidad BSE que muestran detalles en los bordes e interior de la huella de desgaste ocurrida a 700 °C.





**Fig. 3.41** Imágenes MEB y análisis puntual (EDAX) de las huellas del par Zafiro/recubrimiento ( $Al_2O_3/ZrN$ ) expuesto a 700 °C.

(a) Análisis dentro de la huella de la contraparte móvil, (b) En la zona plana o desgastada de la bola de zafiro y (c) En depósitos ubicados en cercanías de la huella.



**Fig. 3.42** Imágenes MEB comparativas de las huellas de desgaste en las contrapartes de los pares Zafiro/ZrN expuestos a 400 y 700 °C.

(a) Detalle general de la huella en las contrapartes dinámicas ensayadas a 400 y 700 °C; (b) Detalles particulares dentro de cada huella y (c) Detalles superficiales de las contrapartes estáticas.



### 3.5) EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DEL SISTEMA ZrN-1045

A partir de los estudios realizados se puede decir que la temperatura afecta el comportamiento tribológico tanto del sustrato de acero 1045 como del recubrimiento de ZrN depositado sobre éste acero. En las líneas siguientes se describen e ilustran los efectos más importantes que la temperatura de exposición tiene sobre el sustrato de 1045 y sobre el recubrimiento en el sistema ZrN-1045.

#### 3.5.1 Efecto de la Temperatura sobre el Substrato

**Oxidación:** En cuanto al sustrato, el efecto más significativo a nivel superficial lo aporta la oxidación que sufre la superficie. Se observó un incremento en la rugosidad, en la altura y densidad de la capa de óxido que cubre la superficie conforme aumenta la temperatura. Esto afectó el comportamiento durante las pruebas de desgaste y conllevó a que variaran las características morfológicas de las huellas y el comportamiento de la fricción y del desgaste.

La Tabla 3.14 indica los valores de rugosidad promedio Ra, dureza HV, así como el coeficiente de fricción promedio  $\mu_p$  y constantes de desgaste  $K_d$  y  $K_b$  obtenidas a partir de las pruebas realizadas en el sustrato sin recubrimiento en condición original y después de exposición a 400 y 700 °C.

**Tabla 3.14. Variación de Características del Substrato debido a la Temperatura.**

Condición del Substrato	Rugosidad Promedio Ra ( $\mu\text{m}$ )	Ensayo de Dureza Vickers HV (GPa)			Ensayo de Desgaste en par Zafiro/ 1045			
					Const. Desgaste $\times 10^{-6}$ ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ )		Coef. fricción (Adimensional)	
		50 gr	100 gr	200 gr.	$K_d$	$K_b$	$\mu_p$	$\mu_{max}$
<i>Original</i>	0,103	358 (3,51)	303,33 (2,97)	299,55 (2,94)	11,7	0	0,674	0,769
<i>Expuesta a 400 °C</i>	0,122	292,33 (2,86)	273,28 (2,68)	285,25 (2,80)	3,04	0	0,601	0,639
<i>Expuesta a 700 °C</i>	0,711	221,94 (2,18)	205,79 (2,01)	206,69 (2,02)	40,60	0	0,617	0,809

**Fricción y Desgaste:** De la Tabla 3.14 se observa que el mejor comportamiento ante la fricción y desgaste se consiguió a 400 °C. A ésta temperatura se obtuvo la menor constante de desgaste  $K_d$  y el

menor coeficiente de fricción promedio  $\mu_p$ , y esto fue debido posiblemente a las características de la capa de óxido, la cual fue uniforme y de poca altura. Estas características parecieran mejorar las condiciones superficiales para la fricción ya que esta película de óxido mejoró el coeficiente de fricción promedio en aprox. 10% con respecto al obtenido a temperatura ambiente. Sin embargo a 700 °C, la capa de óxido fue bastante irregular, poco densa, de altura variable y de naturaleza no adherente, y estas características no aportaron mejoras a la fricción obtenida a 400 °C. Las diferencias descritas se pueden evidenciar a partir de los perfiles 3D que se muestran en la Figura 3.43.

**Dureza:** De los resultados de la a tabla anterior se puede constatar que la dureza del sustrato también se vio afectada por la exposición a alta temperatura, las mayores variaciones se evidenciaron para el sustrato expuesto a la temperatura de 700 °C, donde se obtuvo una leve disminución de la dureza, producto de los cambios ocurridos en la microestructura, específicamente en la perlita. Este microconstituyente cambió el aspecto laminar observado en la condición original y después de la exposición a 400 °C, por uno donde la perlita presentó un aspecto difuso, originado mediante un proceso de recocido donde se inicia la esferoidización de la cementita contenida en la perlita. Estos cambios ocurrieron durante la permanencia y posterior enfriamiento lento desde 700 °C. Las variaciones microestructurales obtenidas como producto de las exposiciones a alta temperatura se muestran en la Figura 3.44.

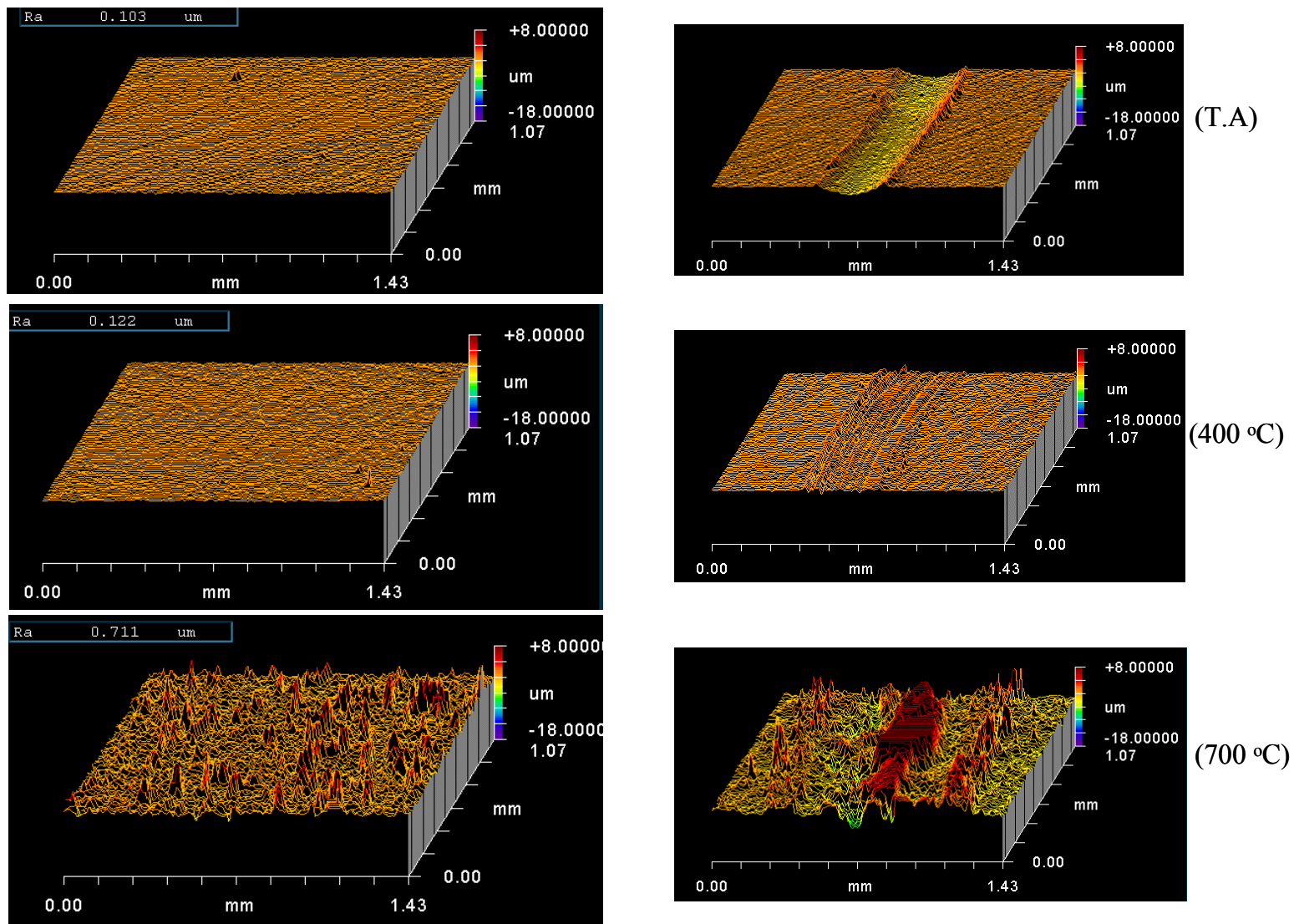
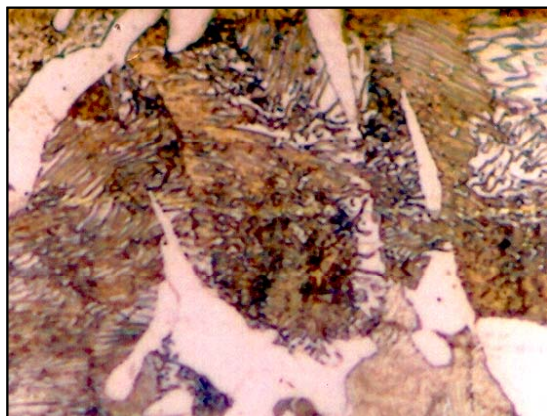


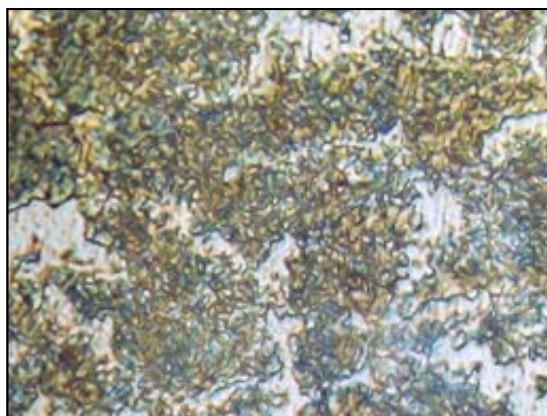
Fig. 3.43. Variación con la temperatura de la rugosidad y morfología de huella en el sustrato de 1045.



Condición Original



Expuesta a 400 °C



Expuesta a 700 °C

**Fig. 3.44. Cambios microestructurales originados en el sustrato por la exposición a altas temperaturas. Mag. 800 X.**

### 3.5.2 Efecto de la Temperatura sobre el Recubrimiento

Tal como se evidenció de los resultados obtenidos de las diferentes pruebas realizadas en el sistema ZrN-1045, los efectos de la temperatura sobre el recubrimiento de ZrN depositado mediante DIBMDCC son múltiples y van desde el cambio de color hasta la destrucción total del recubrimiento, pasando por supuesto, por una serie de cambios físicos y químicos responsables de la expansión, el estado de tensiones internas, la composición y la microestructura del sistema. Tales cambios tuvieron incidencia sobre la dureza, la adhesión y en definitiva, afectaron el comportamiento tribológico en el ensayo de desgaste.

**Dureza:** Con la exposición a alta temperatura, la dureza del sistema ZrN-1045, resultó afectada. Esto quedó demostrado al obtener los resultados de dureza que se muestran en las Tablas 3.15, 3.16, 3.17 y 3.18 y de los comportamientos de la dureza que se pueden observar en las Figuras 3.45-3.46.

**Tabla 3.15. Resultado de los Ensayos de Dureza en el Sistema en Condición Original.**

Tipo de Ensayo	Dureza Vickers						Dureza Knoop			
	50 gr		100 gr		200 gr.		50 gr			
	HV	GPa	HV	GPa	HV	GPa	HK	HV*	GPa	
Dureza Sustrato Hs	358,23	3,5	303,33	3,0	299,55	2,9	-	-	-	-
Dureza Compuesta Hc	737,52	7,3	612,94	6,0	455,92	4,5	1527	1475	15,0	14,5*
Dureza Recubrimiento Hr	1578	15,5	1299	12,7	802	7,9	-	-	-	-

**Tabla 3.16. Resultado de los Ensayos de Dureza en el Sistema expuesto a 400 °C.**

Tipo de Ensayo	Dureza Vickers						Dureza Knoop			
	50 gr		100 gr		200 gr.		50 gr			
	HV	GPa	HV	GPa	HV	GPa	HK	HV*	GPa	
Dureza Sustrato Hs	292,33	2,9	273,28	2,7	285,25	2,8	-	-	-	-
Dureza Compuesta Hc	609,22	6,0	491,87	4,8	410,39	4,0	1497	1446	14,7	14,2*
Dureza Recubrimiento Hr	1311	12,9	976	9,6	687	6,7	-	-	-	-

**Tabla 3.17. Resultado de los Ensayos de Dureza en el Sistema expuesto a 700 °C.**

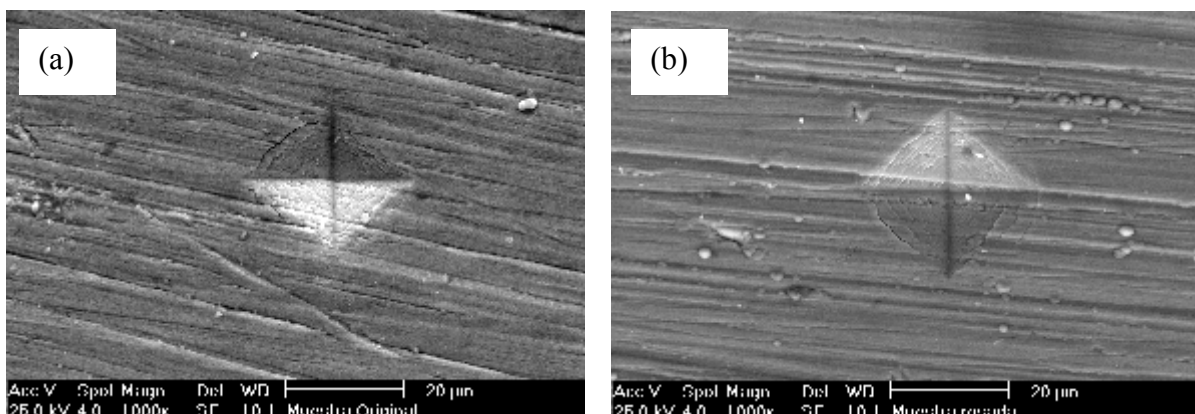
embargoTipo de Ensayo	Dureza Vickers						Dureza Knoop			
	50 gr		100 gr		200 gr.		50 gr			
	HV	GPa	HV	GPa	HV	GPa	HK	HV*	GPa	
Dureza Sustrato Hs	221,94	2,2	205,79	2,0	206,69	2,0	-	-	-	-
Dureza Compuesta Hc	520,28	5,1	428,60	4,2	370,90	3,6	1457	1408	14,2-	13,8*
Dureza Recubrimiento Hr	1181	11,6	1077	10,6	1122	11,0	-	-	-	-

Todos los valores de dureza indicados en las tablas son el promedio de 10 huellas..... \* Dureza Knoop convertida a Vickers

Los resultados de la dureza Hc y Hs (Vickers) reportados en las Tablas 3.15 y 3.16 indicaron que aún después de la exposición a 400 °C, el recubrimiento de ZrN mejora la dureza del sistema.

Las relaciones Hc/Hs, para las cargas de 50, 100 y 200 gr., en la condición original de fabricación indicaron resultados similares a los obtenidos después de la exposición a 400 °C. Dependiendo de la carga aplicada estas relaciones dieron valores de 2,06, 2,02 y 1,52 para la condición original, y para la condición expuesta a 400 °C, las mismas relaciones arrojaron valores de 2,08, 1,80 y 1,44 respectivamente. Estos resultados demuestran que aún después de la exposición a 400 °C, el sistema tiene un comportamiento bastante similar al de la condición original aún cuando se observó una leve disminución en la dureza tanto del recubrimiento como del sustrato. Este comportamiento fue ratificado mediante la dureza Knoop, la cual mostró valores (Tablas 3.15 y 3.16) que definen la misma tendencia con el incremento de la temperatura.

En la Figura 3.45 se observa que los detalles de la deformación plástica presentes en el interior de las huellas Vickers realizadas en las muestras expuestas a 400 °C, son bastante similares a los encontrados en las huellas de la condición original, e inclusive también están presentes grietas paralelas al marco de la huella, pero en éste caso las mismas parecieran estar en menor proporción. Este hecho, constatado en varias de las huellas de dureza realizadas en las muestras representativas de ambas condiciones, pudiera ser indicativo de una mejora en la tenacidad del recubrimiento expuesto a 400 °C, ya que tal como se explicó previamente, el surgimiento de éstas grietas paralelas al marco de la huella de dureza son un indicio de la poca tenacidad del recubrimiento y su ausencia es evidencia de lo contrario.



**Fig. 3.45** Imágenes MEB de las huellas de dureza Vickers realizadas con 2 N de carga en el recubrimiento de ZrN. (a) Condición original de fabricación, (b) Luego de exposición a 400 °C. Obsérvese la similitud de las huellas

Para el caso de las muestras expuestas a 700 °C, se observó un comportamiento bastante irregular en la dureza Hc y como consecuencia de ello, también en la dureza Hr calculada para el recubrimiento al utilizar las cargas de 100 y 200 gr., esta resultó ser mayor que la calculada para las otras condiciones. Las relaciones Hc/Hs para las cargas de 50, 100 y 200 gr. dieron resultados de 2,34, 2,08 y 2,37 respectivamente. Como se puede observar, estos valores no muestran una dependencia adecuada con la carga aplicada como en los casos anteriores, e inclusive indican un aumento en la dureza del recubrimiento aún cuando la dureza del substrato disminuyó significativamente (31-38 % con respecto a la condición original) producto de los cambios ocurridos en la microestructura. La Tabla 3.17 muestra los valores de durezas, la comparación del comportamiento de la dureza compuesta Hc en función de las cargas aplicadas se presenta en la Figura 3.46 (a), y los cambios microestructurales observados se muestran en la Figura 3.46 (b).

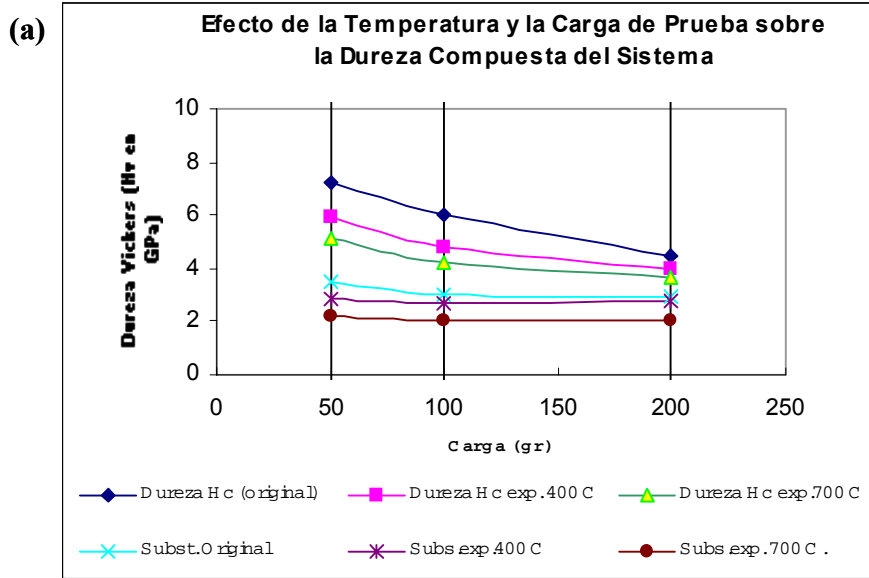
Con relación al comportamiento y los valores de dureza reportados para la condición expuesta a 700 °C, hay que notificar que los altos valores que muestran las durezas Hc y Hr podrían no estar ajustadas a la realidad debido a que la dureza Vickers evaluada después de la exposición a 700 °C estuvo afectada por imprecisiones en cuanto a la ubicación y dimensiones de las zonas donde se debían ubicar las huellas; éstas se realizaron en zonas muy pequeñas donde se consideró que no habían óxidos de hierro y que además el recubrimiento todavía poseía buena adhesión y continuidad ya que la mayor parte del mismo había sido destruido durante la exposición a esta alta temperatura.

Para dilucidar la veracidad de los resultados anteriores, se analizó el comportamiento de la dureza compuesta Hc realizada con penetrador Knoop y carga de 50 gr. Esta evaluación indicó una muy leve disminución de la microdureza a 700 °C en comparación con la obtenida para las otras condiciones utilizando el mismo tipo de penetrador. Para ilustrar las variaciones anteriores, en la Figura 3.46 (c) se graficó el comportamiento de las durezas Hr, Hc y Hs en GPa como función de la temperatura de exposición, los datos utilizados en la gráfica son los correspondientes a las durezas Vickers y Knoop realizadas con 50 gr de carga reportados en la Tabla 3.18.

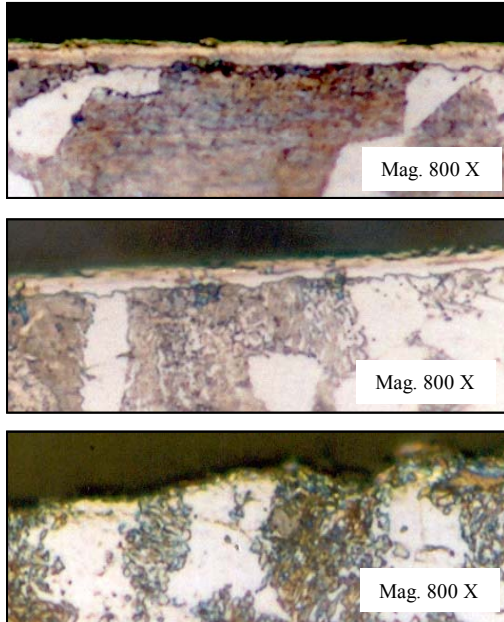
El comportamiento mostrado por las durezas Hc y Hs (Vickers) y Hc (Knoop) en la Figura 3.46 (c), muestra una leve tendencia hacia la disminución de sus valores con el incremento de la temperatura de exposición. Sin embargo, la huella de dureza producida por el penetrador Knoop fue poco profunda, esta penetró hasta aprox. 40,8, 41,2 y 41,7% del espesor del recubrimiento de las muestras original, tratada a 400 °C y tratada a 700 °C, respectivamente.

**Tabla 3.18. Variación de la Dureza con la Temperatura en en el Sistema ZrN-1045.**

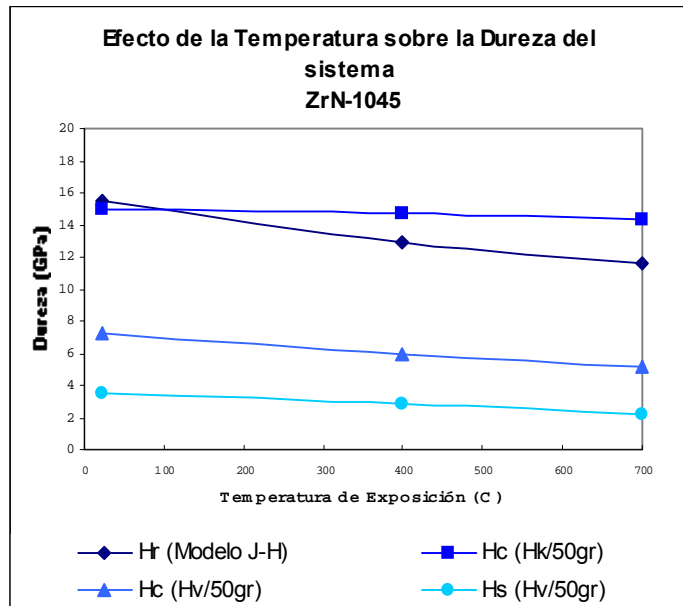
Condición	Hr	Dureza Compuesta Hc (GPa)				Substrato Hs		
	J-H	HK/50gr	HV/50gr	HV/100 gr	HV/200 gr	HV/50gr	HV/100gr	HV/200 gr
Original (T.A)	15,5	15,0	7,2	6,0	4,5	3,5	3,0	2,9
400	12,9	14,7	6,0	4,8	4,0	2,9	2,7	2,8
700	11,6	14,3	5,1	4,2	3,6	2,2	2,0	2,0



(b)



(c)



**Fig. 3.46. Efecto de la carga y temperatura sobre la dureza y microestructura del sistema recubrimiento- substrato.**

(a) Variación de la dureza compuesta vs carga. (b) Variaciones microestructurales observadas en corte transversal del sistema ZrN-1045. (c) Variación con la temperatura de las durezas Hr, Hc y Hs.



Debido a la profundidad de la huella, la dureza Hc (Knoop) fue poco afectada por la dureza del sustrato, ya que la huella permaneció dentro de los límites del recubrimiento, y es por ello que en la Figura 3.46 (c), la curva representativa de Hc (HK/50 gr) no muestra la misma tendencia de las otras curvas.

El comportamiento y las tendencias de las durezas Hc obtenidas en el sistema ZrN-1045 en su condición original y luego de expuesto a las temperaturas de 400 y 700 °C, se muestran de manera de manera comparativa en las Figuras. 3.47 y 3.48.

La Figura 3.47 muestra que el comportamiento general de la dureza compuesta Hc (GPa) vs profundidad de huella (RID) es bastante similar para las tres condiciones estudiadas. A pesar de las imprecisiones que pudieran existir en cuanto a las lecturas de dureza de la muestra expuesta a 700 °C, los valores promedios de la dureza compuesta (Hc) en esta condición, presentaron un comportamiento general bastante parecido al de las otras dos condiciones, y se evidenció una tendencia hacia la diferenciación de las curvas solamente para valores de RID comprendidos entre 1-2  $\mu\text{m}$ . Es decir, cuando se aplican cargas cuya penetración es equivalente al espesor del recubrimiento. Para penetraciones mayores, el comportamiento general fue dominado por la dureza del sustrato y no se observaron diferencias apreciables en las tres curvas.

Con relación a la Figura 3.48, se debe observar que aún cuando las mayores dispersiones de los valores de Hc se consiguieron para la condición expuesta a 700 °C, las correspondientes curvas de tendencia para las otras dos condiciones no muestran diferencias marcadas con respecto a ésta.

Ajustando el comportamiento a una función exponencial se obtuvo la mejor correlación de los valores ( $R^2 = 0,8779$ ) para la condición original, y aún cuando el ajuste a una función exponencial no se adapta totalmente al comportamiento (de las variables Hc vs RID) observado por Tuck, Korsunsky y otros autores [23-25], esta aproximación indica que el recubrimiento tiende a mantener su dureza aún después de ser expuesto a altas temperaturas, lo cual sería muy ventajoso para el recubrimiento de ZrN; pero lamentablemente a 700 °C, el recubrimiento falla a causa de las tensiones térmicas ocasionadas por las diferencias en la expansión entre el recubrimiento y el sustrato, así como entre el recubrimiento y los corpúsculos y poros presentes en el mismo.

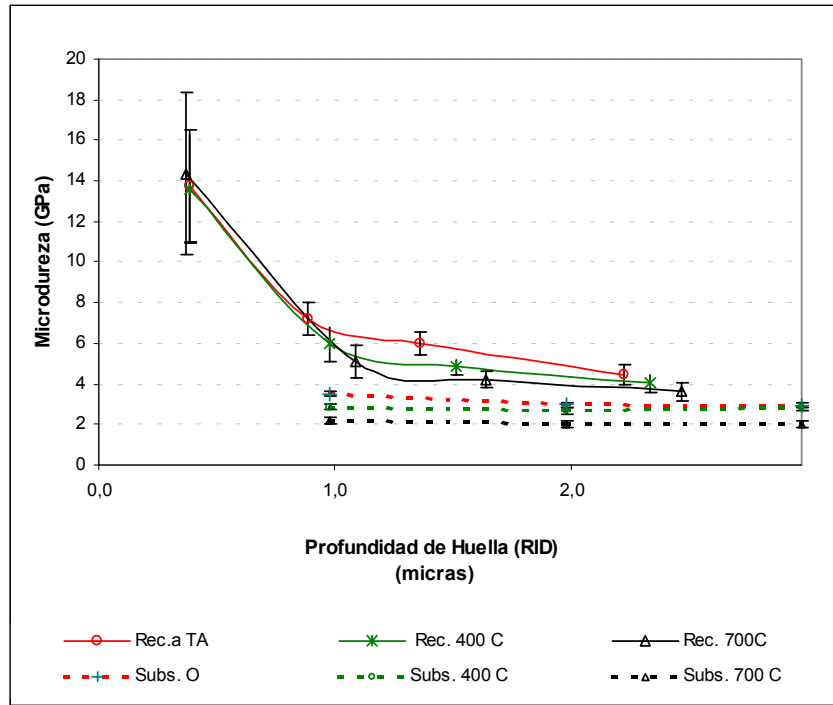


Fig. 3.47 Comparación de la dureza (Hc y Hs) del sistema vs RID en las distintas condiciones de estudio.

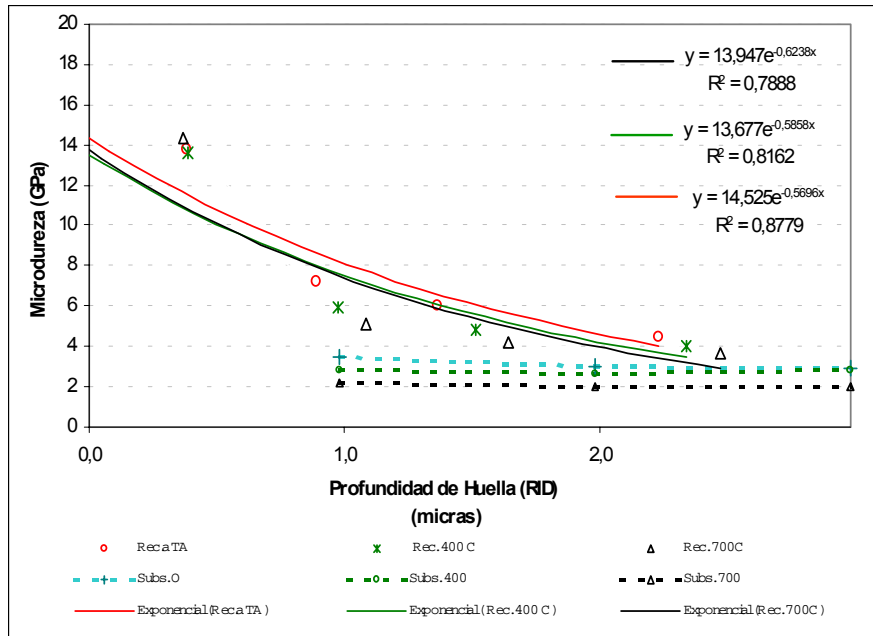


Fig. 3.48 Comparación de la tendencia de las curvas de dureza del sistema ZrN-1045 vs RID para las tres condiciones de estudio.

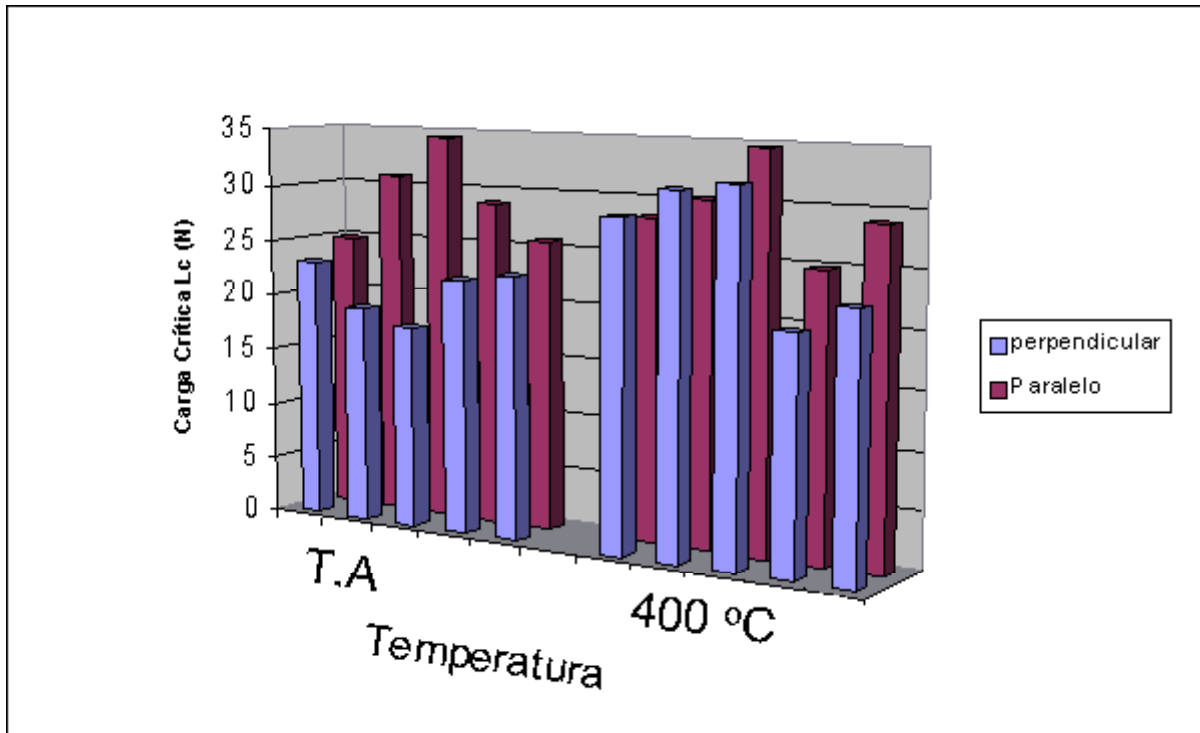
**Adhesión:** Sobre la base de los resultados obtenidos de  $\mu$ ,  $df$ ,  $L_c$  y de los detalles morfológicos observados en la superficie del recubrimiento y el surco de la huella de rayado, se puede decir que la temperatura tuvo mucha incidencia sobre la adhesión del ZrN depositado sobre el acero AISI 1045. En las Tablas 3.19, 3.20 y en las Figuras 3.49 hasta 3.52 se muestran los resultados obtenidos luego de la exposición a alta temperatura.

De la Tabla 3.19 se deduce que al igual que para el caso de la condición original, en las muestras expuestas a 400 °C, se observaron diferencias en cuanto al intervalo de valores de  $L_c$  obtenidos para el rayado perpendicular y paralelo, pero para el caso tratado a 400 °C, las diferencias fueron menos marcadas; los valores promedios de  $L_c$  aumentaron, mientras que el coeficiente de fricción promedio se mantuvo con poca alteración para los dos casos y la dispersión de los valores de ésta característica fue mayor para el rayado perpendicular.

**Tabla 3.19. Características Evaluadas en el Rayado de la Muestra Expuesta a 400 °C.**

Rayado	Muestra	Carga Normal Crítica $L_{cMEB}$ (N)	Fuerza de Fricción $F_t$ (N)	Coefficiente de Fricción $\mu$	df (mm)	Df (um)
<i>Perpendicular</i>	400+(7)	28,90	2,44	0,084	2,62	139
	400+(8)	31,36	1,91	0,061	2,89	143
	400+(9)	32,05	1,84	0,057	2,96	145
	400+(16)	20,45	0,96	0,038	1,70	
	400+(17)	22,74	0,98	0,043	1,95	
	<i>Promedio</i>	<i>27,100</i>	<i>1,626</i>	<i>0,057</i>	<i>2,424</i>	<i>142,33</i>
	<i>Desviación</i>	<i>5,223</i>	<i>0,642</i>	<i>0,0180</i>	<i>0,568</i>	<i>3,055</i>
	<i>% Desviación</i>	<i>19,273</i>	<i>39,499</i>	<i>31,866</i>	<i>23,443</i>	<i>2,146</i>
<i>Paralelo</i>	400=(10)	28,40	1,52	0,053	2,60	127
	400=(11)	30,06	1,90	0,063	2,73	139
	400=(12)	34,68	2,37	0,068	3,13	150
	400=(18)	24,89	0,96	0,039	2,38	
	400=(19)	28,96	1,14	0,039	2,72	
	<i>Promedio</i>	<i>29,398</i>	<i>1,578</i>	<i>0,052</i>	<i>2,712</i>	<i>138,667</i>
	<i>desviación</i>	<i>3,530</i>	<i>0,571</i>	<i>0,013</i>	<i>0,273</i>	<i>11,503</i>
	<i>% Desviación</i>	<i>12,008</i>	<i>36,239</i>	<i>25,518</i>	<i>10,062</i>	<i>8,295</i>

En la Figura 3.49 los valores de carga crítica  $L_c$  obtenidas en el rayado perpendicular y paralelo para las condiciones original y tratada, son comparados de manera gráfica.

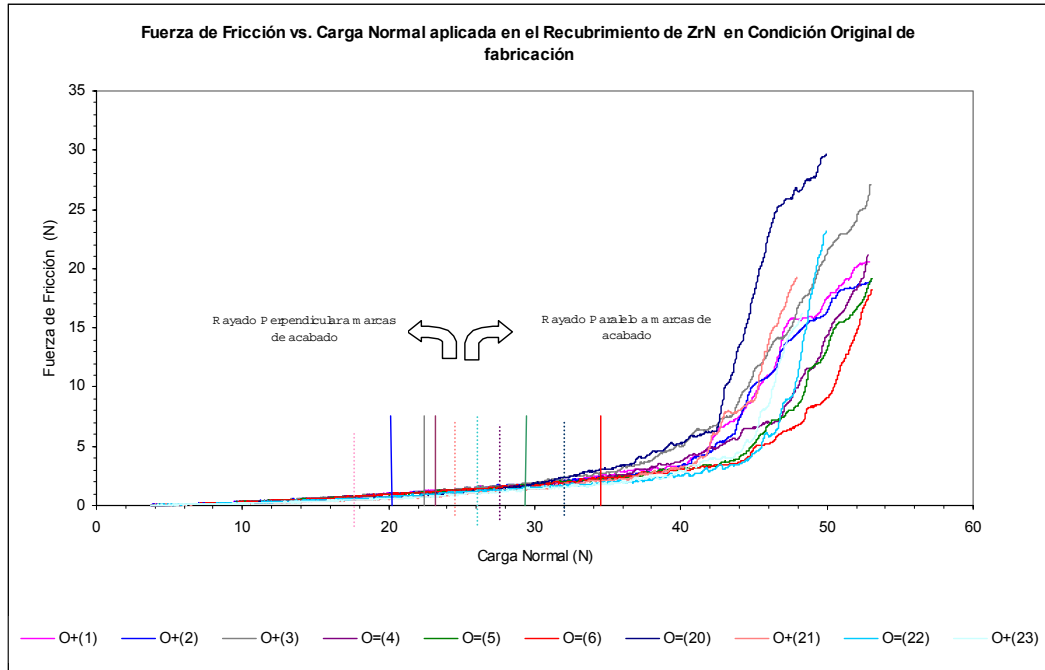


**Fig. 3.49** Comparación de los niveles de carga crítica  $L_c$  obtenidos en la prueba de rayado en función de la condición de tratamiento térmico posterior a la deposición.

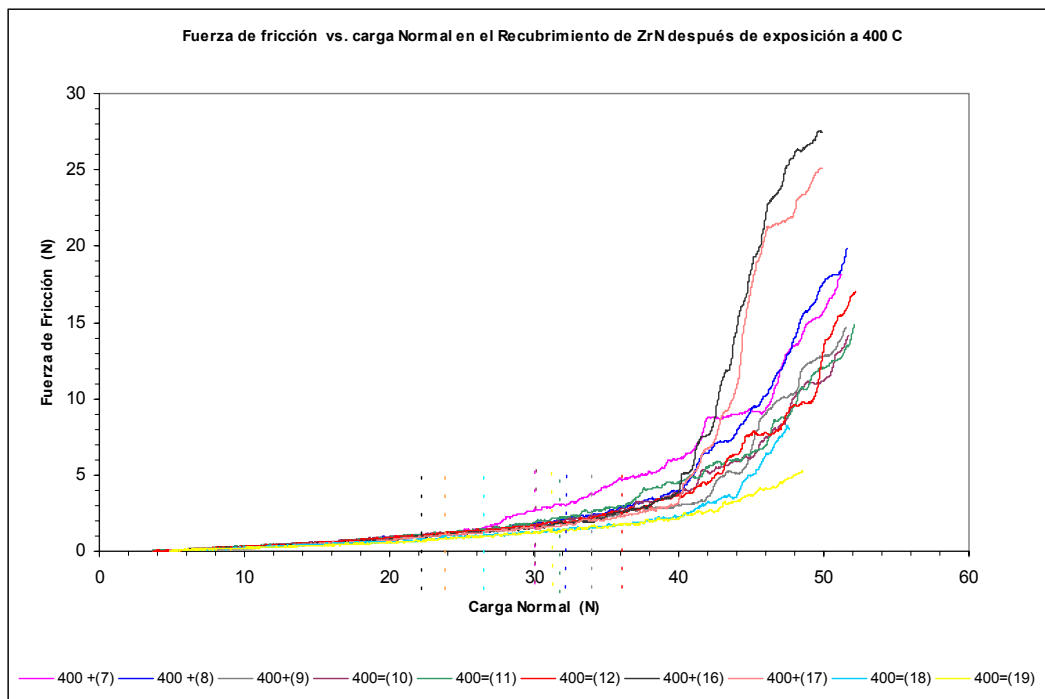
De la Tabla 3.19 y de la Figura 3.49 se constata el efecto que la temperatura y la dirección del rayado tienen sobre la carga crítica  $L_c$ . Los incrementos observados en  $L_c$  son posibles, solo si ocurren procesos de alivio de tensiones y de difusión. Estos resultados, aunados a los obtenidos en la dureza corroboran que con la exposición a 400 °C, los procesos mencionados se activaron y es por ello que en este caso se consigue mayor resistencia a la falla del recubrimiento, lo cual se traduce en una mejora de la adhesión.

En la Figura 3.50 se ha graficado el comportamiento de la fuerza de fricción  $F_t$  vs la fuerza normal  $L$  para el sistema en condición original en la parte (a) y luego de expuesto a la temperatura de 400 °C, en la parte (b). Se debe observar en estas Figuras que el comportamiento general de las variables  $F_t$  y  $L$  es bastante similar para los dos casos. Las curvas mantienen la misma forma salvo que con la exposición a 400 °C, la parte recta de las mismas es más prolongada y de mayor pendiente, y es por ello que las cargas críticas de falla  $L_c$  son mayores. En (b) los valores  $L_c$  se ubican en posiciones (a lo largo del eje de la carga normal  $L$ ) donde no es posible establecer un límite que permita diferenciar el rayado perpendicular del paralelo; esto se debe a que independientemente de la dirección del rayado, la mayoría de las huellas presentaron distancias de fallas  $d_f$  bastante similares entre sí y superiores a las

obtenidas en la condición original. Cabe recordar que mientras mayor extensión exista hasta la zona de agrietamiento transversal, mejor adherido está el recubrimiento al sustrato y por lo tanto se obtienen mayores valores  $L_c$ .



(a)



(b)

**Fig.3.50 Comparación del comportamiento de la fuerza de Fricción ( $Fr$ ) vs Fuerza Normal aplicada ( $L$ ) en la prueba de rayado en: (a) recubrimiento en condición original de fabricación, (b) recubrimiento después de exposición a 400 °C.**

Finalmente, en la Tabla 3.20 se comparan los resultados promedio obtenidos en todas las pruebas de rayado perpendicular y paralelo realizadas en las muestras que poseían condiciones diferentes. Se debe acotar que en comparación con la condición original, en la condición tratada a 400 °C se redujo la amplitud del rango de valores  $L_c$ , estos estuvieron comprendidos dentro del rango 20,45-34,68 N, y el valor promedio fue de 28,25 N que es 1,13 veces mayor que el valor  $L_c$  promedio observado para la condición original donde el rango de valores  $L_c$  fue 19,13 – 34,51 N y el promedio fue de 24,99 N; mientras que con la exposición a 700 °C, el recubrimiento sufrió agrietamiento y delaminación, por lo tanto se consideró improcedente la realización de pruebas de rayado.

**Tabla 3.20. Características evaluadas en la Prueba de Rayado en el Sistema ZrN-1045 bajo Condiciones Diferentes.**

Condición	Muestra	Rayado	Carga Normal Crítica $L_{CMEB}$ (N)		Fuerza de Fricción $F_t$ (N)		Coeficiente de Fricción $\mu$		Distancia De Falla $df$ (mm)		Diámetro de huella $D_f$ ( $\mu\text{m}$ )	
			Prom	Desv	Prom	Desv	Prom	Desv	Prom	Desv	Prom	Desv
<i>Original</i> <i>T.A =23 °C</i>	O+	Perpendicular	24,99	20,5%	1,35	37,7%	0,053	19,1%	2,45	20,7%	222,8	5,1%
	O=	Paralela										
<i>Exp. 400 °C</i>	400+	Perpendicular	28,25	15,5%	1,70	33,7%	0,059	25,7%	2,76	16,2%	140,5	5,5%
	400=	Paralela										
<i>Exp. 700 °C</i>	No	No	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	No	No										

En las Figuras 3.51 y 3.52, los arreglos de imágenes MEB permiten comparar la morfología de las huellas obtenidas en la condición original y después de la exposición a 400 °C. En ambas Figuras se puede observar que la morfología de las huellas es bastante similar, salvo algunas diferencias que valdría la pena reseñar a fin de establecer unas pocas diferencias en cuanto al efecto que tiene la temperatura sobre los mecanismos de fallas que tomaron lugar en el rayado perpendicular y paralelo.

Las diferencias básicas fueron observadas en la zona de falla, específicamente dentro del surco y en los bordes de las huellas; así como hacia las adyacencias de la zona final de la raya.

En la Figura 3.51, se comparan los detalles morfológicos de las huellas realizadas en dirección perpendicular a las marcas de labrado y se observa que antes de la exposición a 400 °C, en la zona de falla se presentó agrietamiento transversal extendido fuera del borde y pequeñas porciones descubiertas debido al levantamiento de fragmentos de recubrimiento de forma rectangular y angular (astillas); mientras que dentro del surco, las regiones de agrietamiento transversal ocurridas al frente del indentador, cubren gran parte del surco. En la parte final de la huella, se observa gran cantidad de partículas y fragmentos procedentes del substrato y del recubrimiento.

Después de la exposición a 400 °C, la zona de falla presentó mayor ancho que en la condición original. En los bordes se encontró gran cantidad de pequeñas virutas enrolladas, adheridas al borde de la huella. Dentro del surco, las regiones con agrietamiento transversal ocuparon menor superficie que en la condición original, la des-adherencia del recubrimiento se presentó en forma intermitente, es decir, hay pequeñas zonas donde el recubrimiento falla y otras, en las que se mantiene la adhesión. En las adyacencias de la zona final de la raya, se observó menor cantidad de partículas y fragmentos sueltos en comparación con lo observado en la condición original. Las diferencias indicadas se aprecian en las Figuras 3.51 (a) y (b).

En la Figura 3.52, se comparan los detalles morfológicos de las huellas realizadas en dirección paralela a las marcas de labrado. Después de la exposición a 400 °C el ancho de la huella fue similar al de la condición original, dentro del surco de la zona de falla se observaron las mismas diferencias indicadas para el caso anterior; sin embargo, el borde de la huella se presenta prácticamente limpio y sin adherencia de virutas. Adicionalmente, la menor cantidad de fragmentos en las adyacencias de la zona final de la huella es observada para ésta condición, y puede corroborarse en las Figuras 3.52 (a) y (b).

Las observaciones anteriores tienen relación con el nivel de tensiones residuales y energía interna que posee el recubrimiento. Cuando existe un desbalance en el nivel de tensiones aplicadas e internas, la energía puede ser liberada mediante la formación de grietas y minúsculos partículas que se separan del recubrimiento a medida que el penetrador ejerce mayor presión. Cabe destacar que éste comportamiento podría ser similar al que presentan los materiales tradicionales que fallan de modo frágil. En éstos, gran cantidad de fragmentos está presente en la fractura debido a que parte de la energía interna es liberada formando grietas y superficies de fractura.

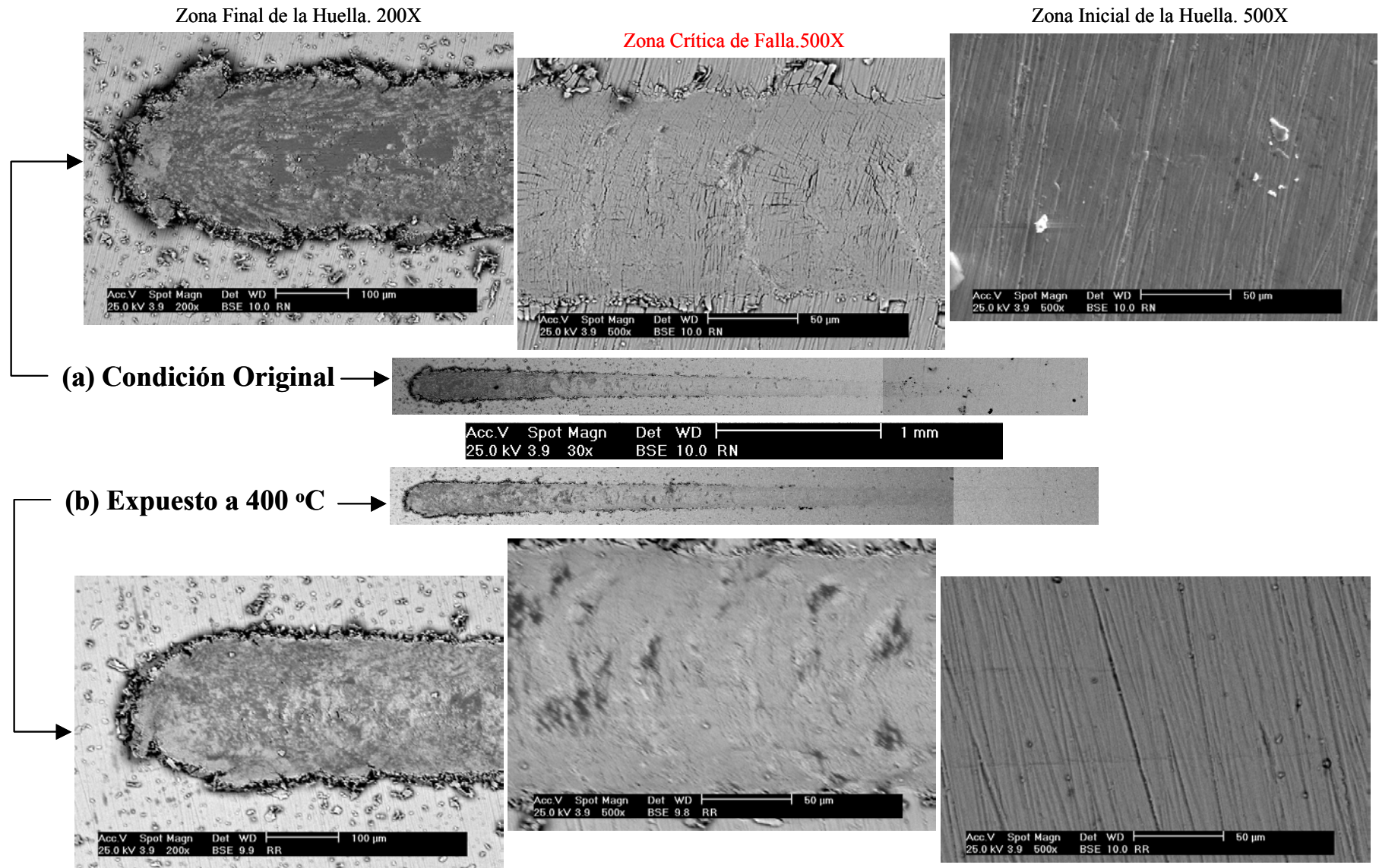


Fig. 3.51 Comparación de detalles en la huella de rayado perpendicular a las marcas de acabado. (a) Condición Original y (b) Luego de exposición a 400 °C.



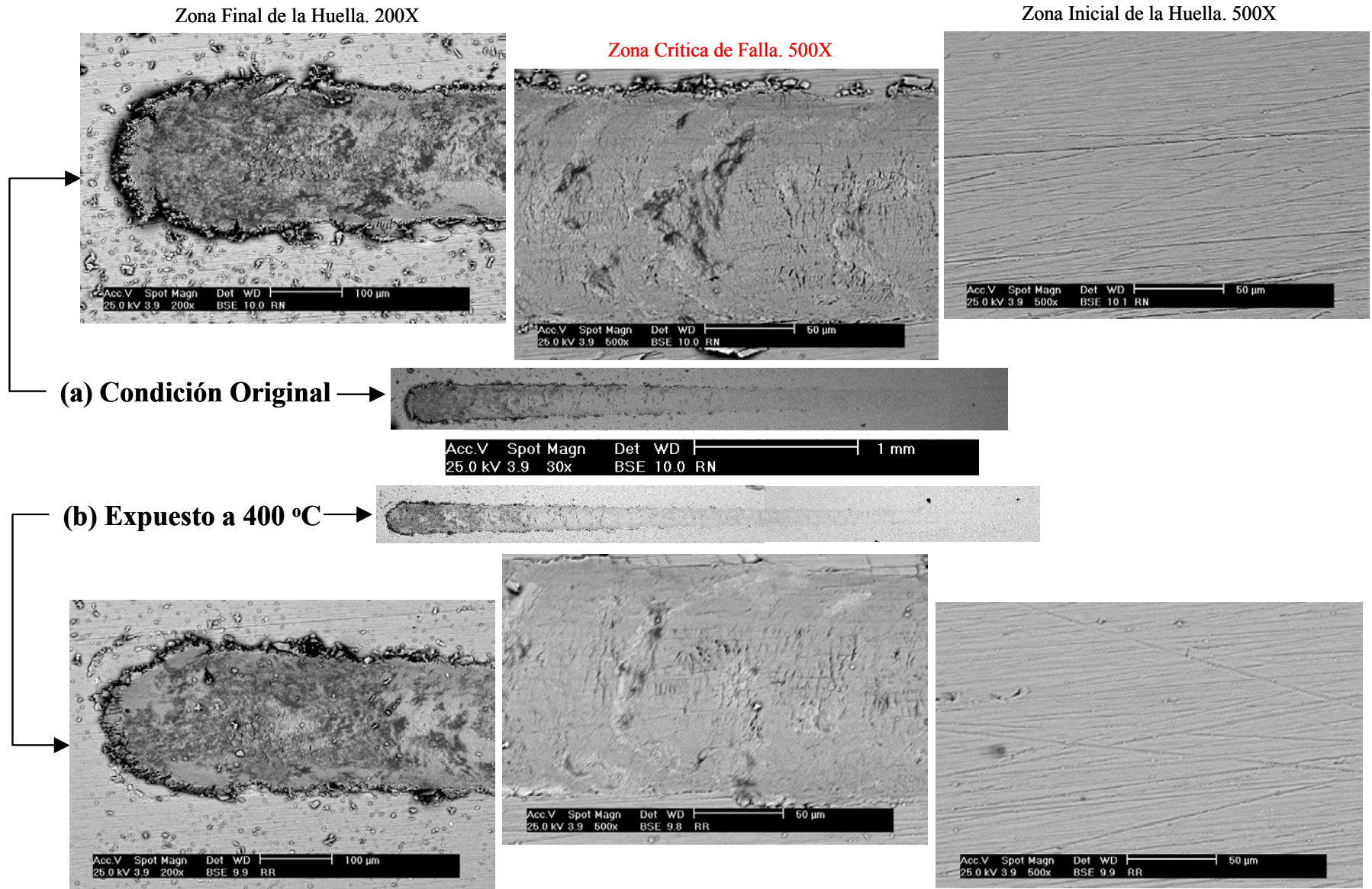
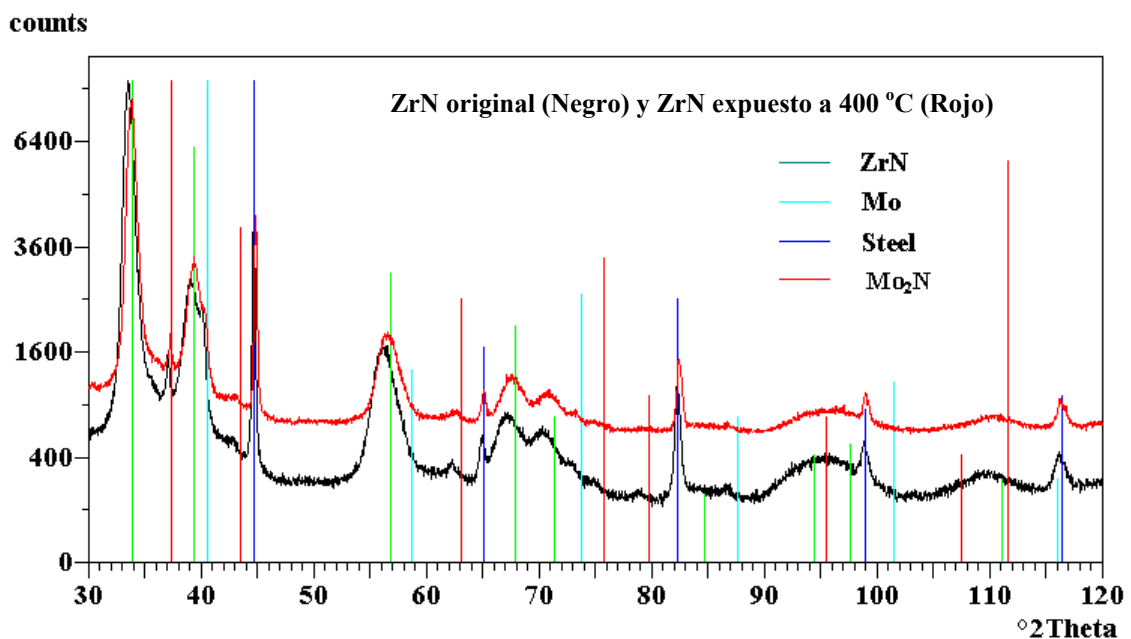


Fig. 3.52 Comparación de detalles en la huella de rayado paralela a marcas de acabado. (a) Condición Original y (b) Luego de exposición a 400 °C.

La mayor cantidad de partículas angulares en el borde de la zona de falla y de partículas o fragmentos sueltos en las adyacencias de la zona final de la huella de rayado (particularmente en el rayado perpendicular) en la condición original de fabricación, es una corroboración de la existencia de una mayor cantidad de tensiones y de energía interna liberada en la prueba del recubrimiento original en comparación con lo observado en el recubrimiento tratado térmicamente.

Tal como se acaba de describir, los aspectos relacionados con energía interna y nivel de tensiones del recubrimiento fueron evaluados indirectamente a partir del comportamiento del recubrimiento en la prueba de rayado. Sin embargo, mediante los resultados obtenidos del estudio de la difracción de rayos X (XRD), también se comparó el posible comportamiento de las tensiones internas en el recubrimiento de ZrN en su condición original como depositado, con la condición tratada a la temperatura de 400 °C.

Los espectros obtenidos para la evaluación de tensiones en los dos casos (original y tratada a 400 °C) se presentan de manera comparativa en la Figura 3.53.



**Fig. 3.53** Espectros XRD del recubrimiento de ZrN en su condición original de deposición y luego de ser expuesto a 400 °C.

Comparando el espectro del recubrimiento en su condición original (negro), con el obtenido para el recubrimiento tratado térmicamente (rojo) en la Figura 3.53, se puede observar que los picos de los compuestos ZrN y Mo<sub>2</sub>N identificados en el recubrimiento, están levemente desplazados hacia

mayores valores de ángulo ( $2\theta$ ) en el recubrimiento tratado. Esto implica que los parámetros reticulares y por ende las distancias interplanares de los compuestos ZrN y del Mo<sub>2</sub>N variaron luego de la exposición a la temperatura de 400 °C. De esta manera se pudo constatar que el tratamiento térmico ocasionó una reducción de los esfuerzos compresivos al aliviarse las tensiones presentes en el recubrimiento original.

Pareciera que mediante el calentamiento y permanencia a la temperatura de 400 °C, además del alivio de tensiones originadas en el proceso de deposición, también se favoreció la disminución de la energía interna del recubrimiento, y la activación de procesos difusivos. Estas ocurrencias conllevaron a una mejora de las características superficiales y de la adhesión.

También es posible que hayan ocurrido procesos de recristalización en el recubrimiento, los cuales pudieron incidir en un aumento de la ductilidad pero también en la tenacidad del mismo. Esto permitió obtener mayores valores de carga crítica, poco o ninguna viruta o astillas adheridas a los bordes de la zona de falla, y finalmente, muy pocas partículas o fragmentos en la zona final de la huella.

Los últimos aspectos tratados, son indicativos de que la temperatura ocasiona cambios en las características mecánicas del recubrimiento que se reflejan en los pequeños detalles morfológicos de la huella. Pero la principal incidencia de la temperatura fue definitivamente sobre la adhesión, posiblemente por la difusión en la interface recubrimiento- substrato. Esta característica mejoró notablemente la capacidad para absorber energía en el rayado e inhibió la ocurrencia de fractura y delaminación o falla temprana con el paso del indentador.

**Color, Aspecto, Composición y Morfología de la Superficie y de las Huellas de las Pruebas:** En las Figuras 3.54 hasta la 3.59 se presentan de manera comparativa el efecto que la temperatura tiene sobre el color y el aspecto del recubrimiento, así como en la morfología de algunas de las huellas realizadas en los ensayos tribológicos.

En la Figura 3.54 se presenta de manera comparativa el aspecto y color de muestras representativas de las tres condiciones de estudio. El recubrimiento que originalmente presentó un color amarillo verdoso cambió a amarillo cobrizo al ser sometido a 400 °C y a color marrón grisáceo a 700 °C. En las cercanías de la huella de desgaste obtenida a 400 °C, se generaron patrones radiales de color violeta, posiblemente ocasionados por las distorsiones locales de la red cristalina del ZrN al ser sometida al estado de esfuerzo complejo originado por las dilataciones térmicas y por las cargas normales y tangenciales impuestas en el ensayo de desgaste. Cabe recordar que el color en el recubrimiento de ZrN es función de los parámetros reticulares y del grado de empaquetamiento de la red. Es obvio suponer que en las cercanías de huella hay toda una distribución de esfuerzos, que debe ser diferente al estado de tensión interna que debe prevalecer en el resto de la superficie. Allí suceden fenómenos de deformaciones tanto en el recubrimiento como en el sustrato y se generan nuevos estados de tensiones residuales por las diferencias en expansividad en las diferentes zonas a medida que ocurre la deformación bajo el estado de carga que impone la prueba de desgaste. Por lo tanto, en éstas áreas deben suceder fenómenos simultáneos de distorsiones y relajación de los parámetros reticulares; es decir, deformaciones y alivio de tensiones con la temperatura. Es muy probable que el color violeta presente en la muestra expuesta a 400 °C, obedezca a zonas que presentaron mayor estado de tensiones residuales, esta suposición surge por el hecho de que el mismo color violeta fue observado en las áreas donde hubo restricciones para la expansión, como es el caso de las áreas ubicadas debajo del anillo de fijación de la probeta, tal como se observa en la Figura 3.54 (b).

A 700 °C las diferencias en expansión térmica del sustrato y recubrimiento ocasionaron deformaciones y microgietas, así como la severa oxidación de las áreas microscópicas que no presentaban recubrimiento continuo, como es el caso de las zonas con poros abiertos en la superficie del recubrimiento. En estas zonas, la oxidación fue severa y se generaron óxidos de hierro los cuales por su volumen ejercieron presión en dichas zonas, ocasionando el levantamiento del recubrimiento adyacente a los poros; observándose a nivel microscópico una especie de pequeños cráteres con centros oscuros bordeados por el recubrimiento agrietado y des-adherido del sustrato. Como

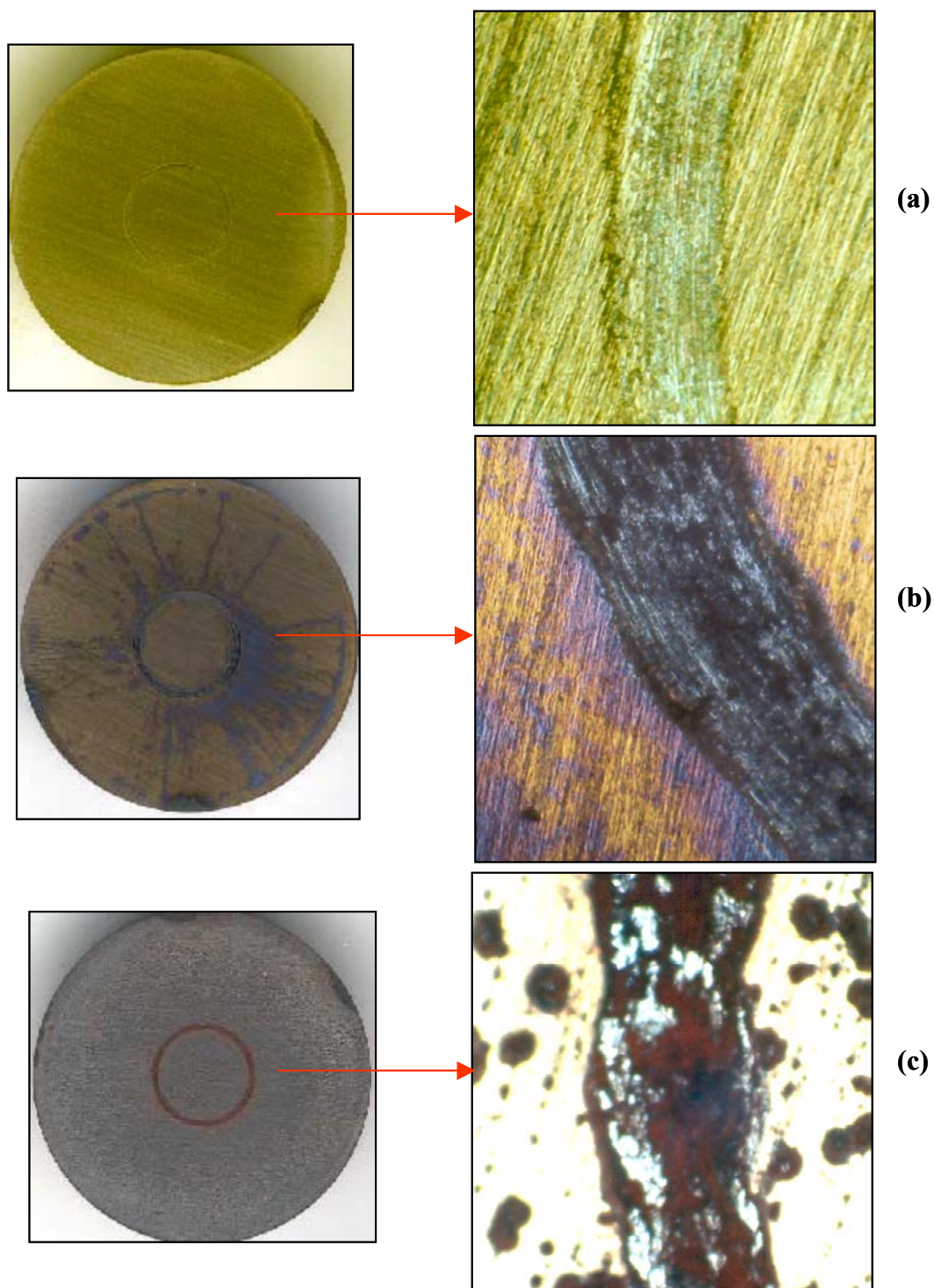
consecuencia de esto, a nivel macroscópico se observó un color gris sin brillo que no es más que la combinación de los detalles que a nivel microscópico se identifican como zonas cubiertas y descubiertas, algunas en color gris correspondientes a trozos de recubrimiento y otras de color rojizas producto de la oxidación del sustrato rico en hierro. Estos detalles se aprecian en la Figura 3.54 (c )

Las Figuras 3.55 y 3.56 muestran imágenes MEB y resultados de microanálisis llevados a cabo sobre la superficie del recubrimiento en su condición original y luego de expuesto a 400 °C y 700 °C respectivamente. En la condición expuesta a 400 °C no se detectaron diferencias en el aspecto superficial de las distintas zonas que a bajo aumento presentaron contraste por color como en la Figura 3.54 (b). Sin embargo con la microscopía electrónica (MEB), toda la superficie se observó con un aspecto similar al observado en la condición original, salvo pequeñas diferencias en la morfología superficial, posiblemente ocasionadas por una fina capa de óxido que llenó los surcos de esmerilado. Las diferencias en cuanto a la morfología superficial de estas dos condiciones pueden ser apreciadas a alta magnificación en la Figura 3.55.

Al analizar la composición química de la superficie expuesta a 400 °C, se detectaron pequeñas diferencias en comparación con la composición superficial de la condición original, ésta presentó mayores concentraciones de oxígeno, zirconio y molibdeno, mientras que el hierro se mantuvo prácticamente con la misma baja concentración obtenida en la condición original, esto puede verificarse en los espectros (EDAX) que acompañan las imágenes de la Figura 3.55 donde se compara el aspecto superficial y composición del recubrimiento en la condición original de fabricación, con la obtenida luego de la exposición a 400 °C. Allí se ratifica la ocurrencia del proceso de oxidación en el recubrimiento al compararse las concentraciones de O, Zr, Mo y Fe en las dos superficies y en las partículas o corpúsculos embebidos en el recubrimiento.

En la muestra expuesta a 700 °C, este proceso fue más severo, ya que adicional a la oxidación, las diferencias de expansividad entre sustrato y recubrimiento cooperaron en la generación de una fuerte reacción que destruyó totalmente el recubrimiento; por tal razón los niveles de oxígeno encontrados tanto en el sustrato descubierto como en el recubrimiento destruido fueron mucho mayores a los obtenidos a 400 °C y a T.A respectivamente. Estos aspectos del recubrimiento y los espectros de composición EDAX, pueden observarse en las Figuras 3.55 y 3.56.





**Fig. 3.54** Imágenes tomadas mediante microscopía óptica en donde se compara el aspecto de la superficie y de huellas de desgaste en las muestras ensayadas. **Observese el cambio de color en el recubrimiento y en la huella para cada condición.**

(a) Muestra ensayada a temperatura ambiente, (b) muestra ensayada a 400 °C, (c) Muestra ensayada a 700 °C.

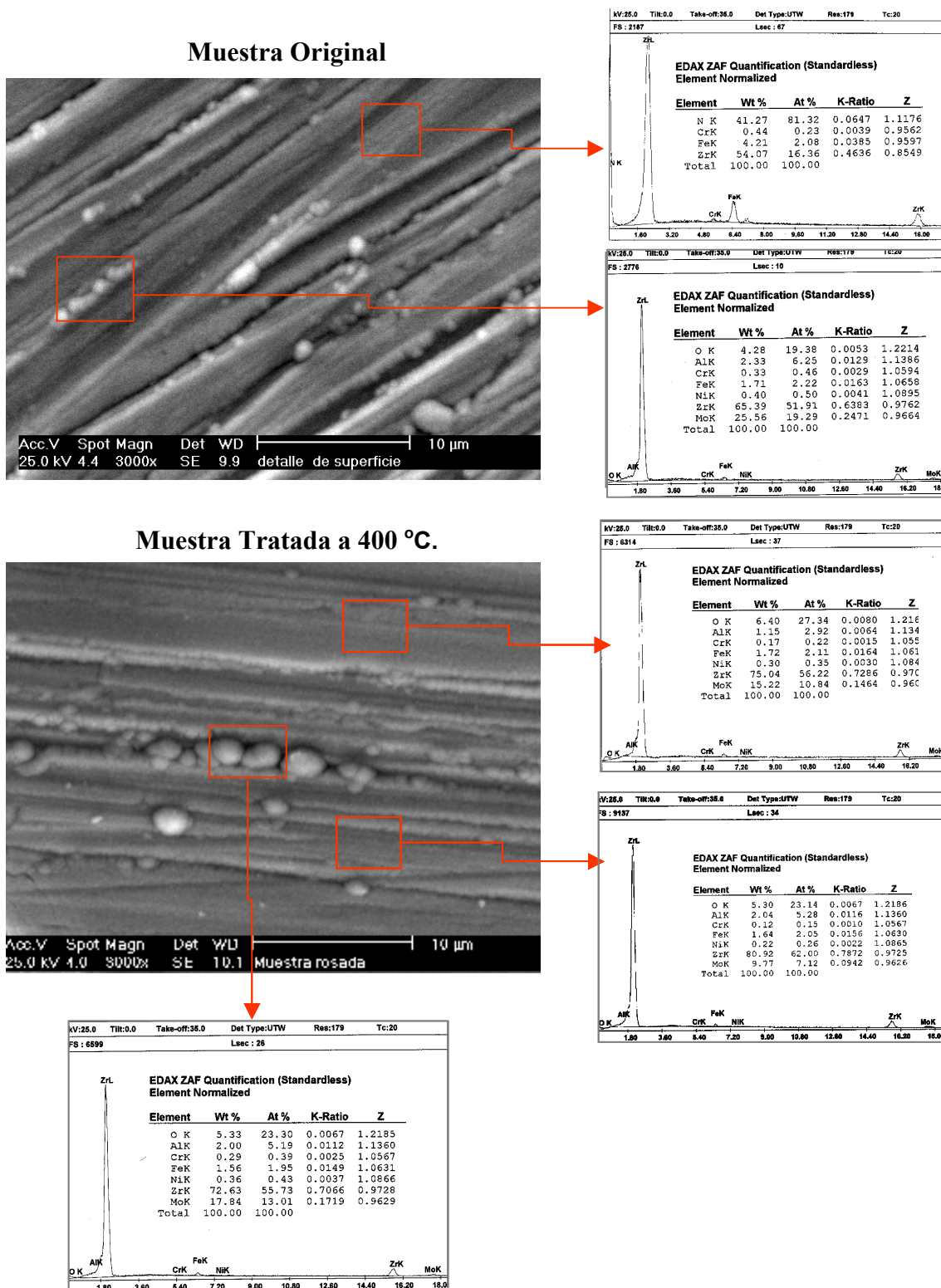


Fig. 3.55 Imágenes MEB en modalidad SE y microanálisis EDAX de la superficie y de otros detalles observados sobre la superficie de la muestra en condición original y luego de expuesta a T.A y 400 °C.



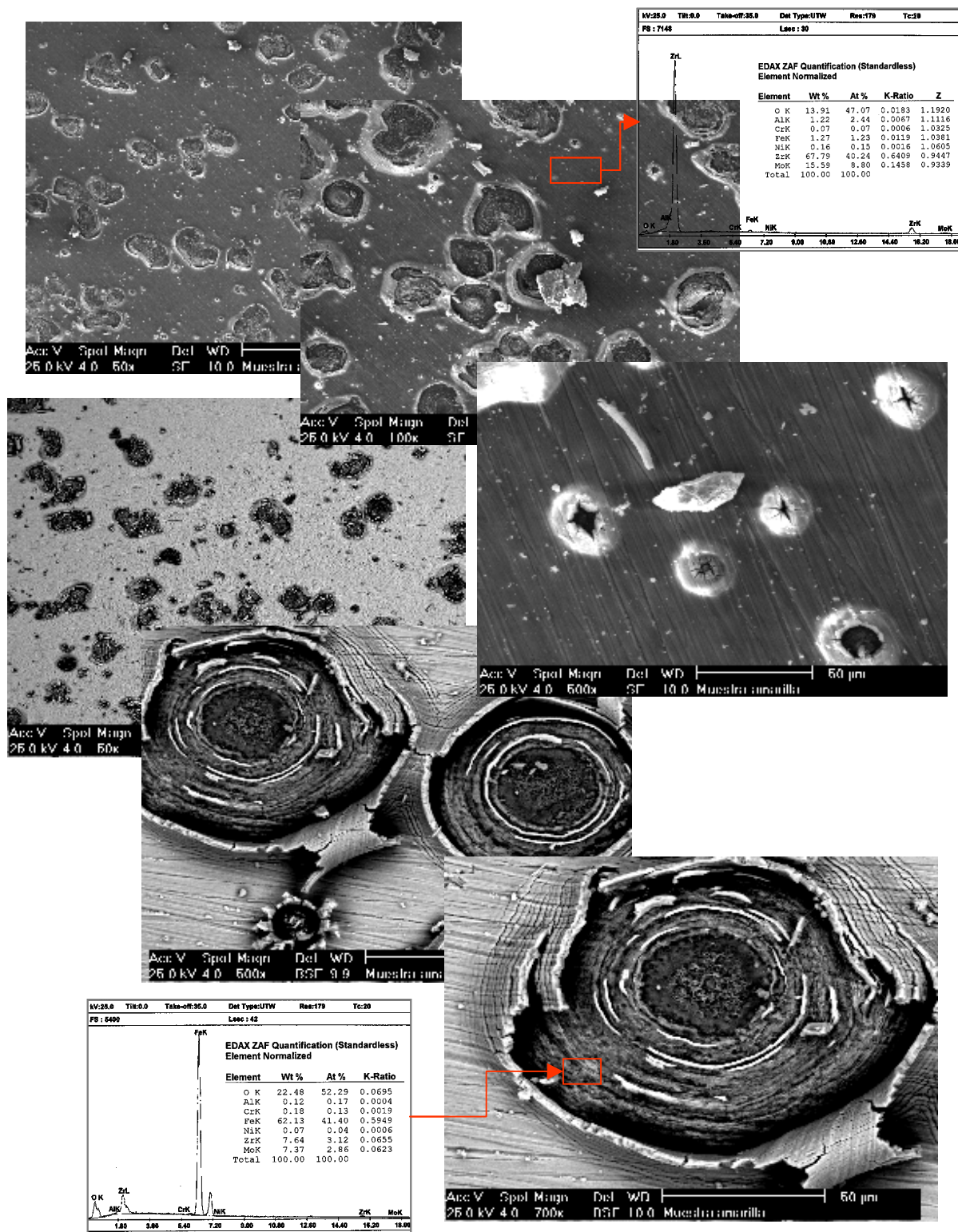


Fig. 3.56 Imágenes MEB en modalidad SE y BSE de los detalles superficiales observados en la muestra expuesta a 700 °C.



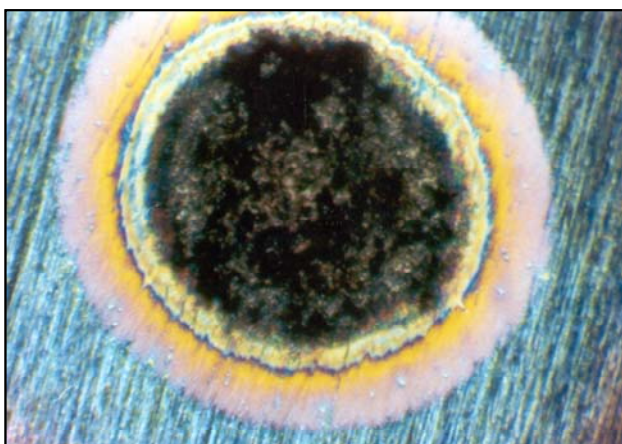
En la Figura 3.57 se compara el aspecto general de las huellas realizadas para la evaluación del espesor del recubrimiento. Estas huellas fueron realizadas en el recubrimiento en su condición original de fabricación pero dos de las probetas fueron expuestas a 400 y 700 °C. Se puede observar en la parte (a) el aspecto original, y en las partes (b) y (c) el aspecto y color que adquirieron las huellas luego de la exposición a 400 y 700 °C, respectivamente. En las muestras expuestas a alta temperatura destaca la fuerte oxidación que tomó lugar en la parte central descubierta de ambas muestras, pero esta reacción química fue menos severo en la muestra expuesta a 400 °C, donde la intercapa de molibdeno quedó claramente definida posiblemente por los procesos térmicos que tomaron lugar a dicha temperatura. La clara definición de ésta intercapa permitió su evaluación dimensional y en promedio ésta resultó tener un espesor de 0,43  $\mu\text{m}$ .

En las Figuras 3.58 y 3.59 se comparan mediante macrografías e imágenes MEB la morfología de las huellas en las contrapartes de los pares ensayados en la prueba de desgaste. Estas imágenes permiten comparar los cambios significativos que sucedieron en los patrones de las huellas de desgaste como consecuencia de las temperaturas de ensayo. A temperatura ambiente, las características del sistema son tales, que aún cuando la dureza Knoop (HK) de la punta de zafiro (~17,17 GPa) es aprox. 1,31 veces mayor que la dureza HK del sistema ZrN-1045 en condición original, ésta punta sufre abrasión por la alta dureza que presenta el recubrimiento y en consecuencia se obtienen las huellas que se observan en las Figuras 3.58 ( a ) y 3.59 (a).

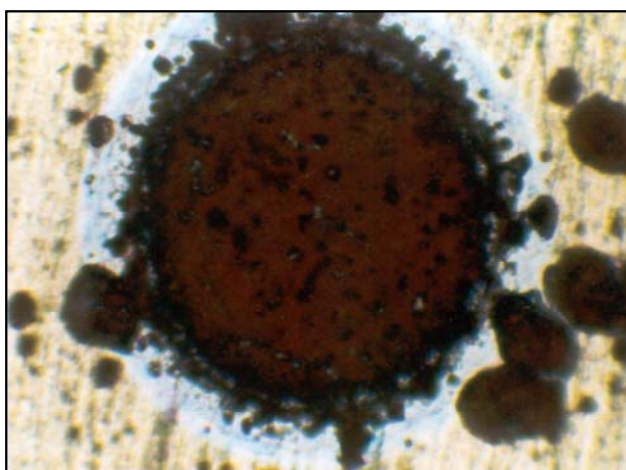
A 400 °C, la ductilidad del recubrimiento se vio favorecida por los procesos difusivos que levemente disminuyeron la dureza del compósito y mejoraron la adhesión, sin que se produjera deterioro o destrucción del recubrimiento. Para éste caso, la dureza HK del zafiro es 1,34 veces mayor que la dureza HK del sistema ZrN-1045, este pequeño aumento de la relación de durezas entre las contrapartes obedece a una disminución en la dureza del sistema, particularmente por la disminución de dureza del recubrimiento posiblemente ocasionada por algún cambio de fase en el recubrimiento (la disminución de la dureza  $H_r$  del recubrimiento (prom.18,78%) es mayor a la sucedida en la dureza  $H_s$  del sustrato (prom.10,18 %), y es por ello que en la punta no hay rastros de abrasión, sino que existe adhesión de óxidos y partículas del recubrimiento tal como se muestra en las Figuras 3.58 (b) y 3.59 (b).



Original

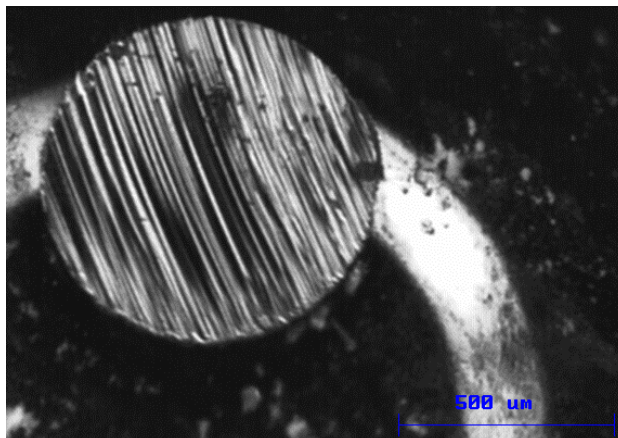


Expuesta a 400 °C.

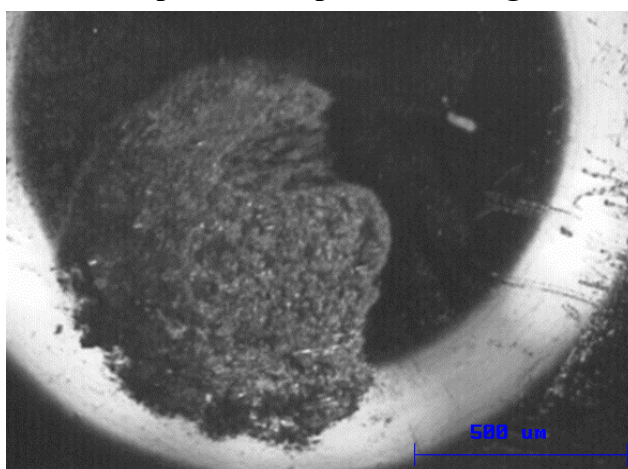


Expuesta a 700 °C.

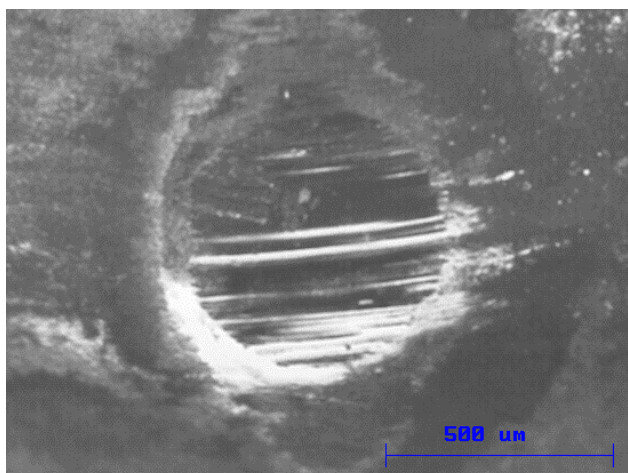
**Fig. 3.57** Imágenes que muestran el efecto de la temperatura sobre el aspecto de las huellas realizadas para la evaluación del espesor del recubrimiento. Microscopía óptica. Mag. 120 X.



(a) Punta de Zafiro después de la prueba de desgaste realizada a T.A

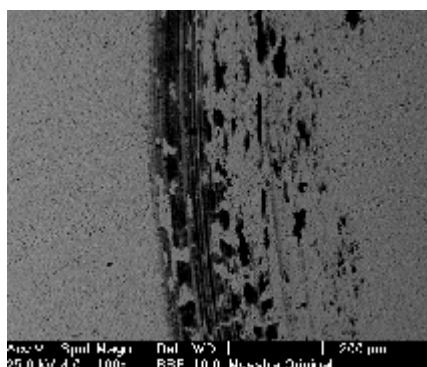
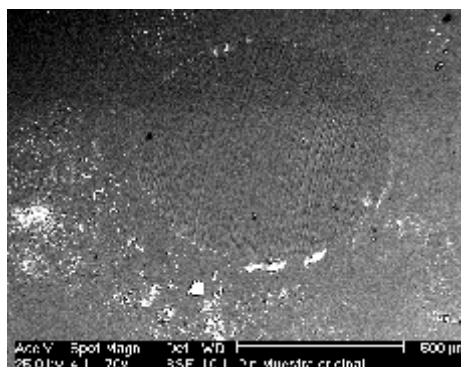


(b) Punta de Zafiro después de prueba de desgaste realizada a 400 °C

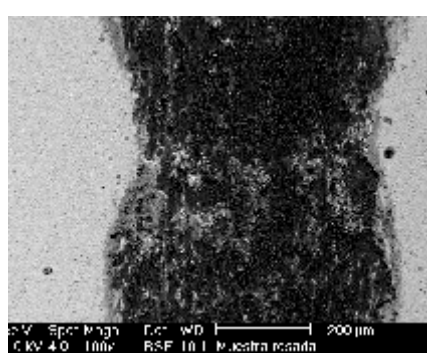
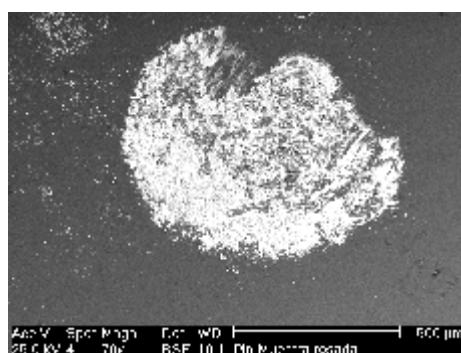


(c) Punta de zafiro después de prueba de desgaste realizada a 700 °C

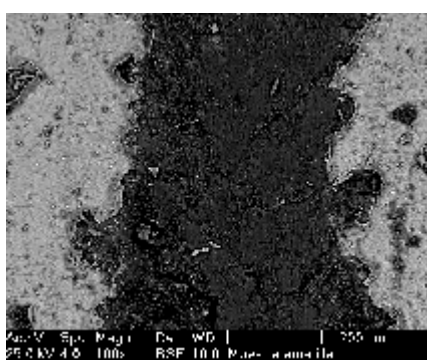
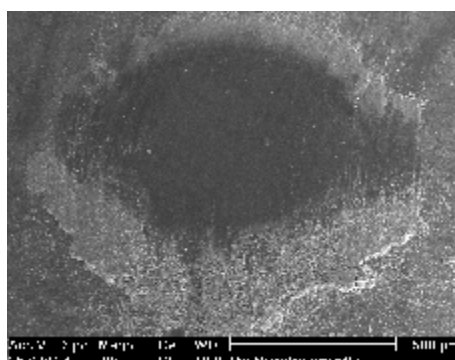
Fig. 3.58 Imágenes estereoscópicas donde se compara el efecto que la temperatura tiene sobre el tamaño y morfología de las huellas ocasionadas en la punta de zafiro.



**(a) Ensayo realizado a Temperatura ambiente (T.A)**



**(b) Ensayo realizado a Alta temperatura (400 °C)**



**(c) Ensayo realizado a Alta temperatura (700 °C)**

**Fig. 3.59** Imágenes MEB en modalidad BSE en las que se compara la morfología de las huellas en las contrapartes de los pares de zafiro/recubrimiento expuestos a diferentes temperaturas.

Tal como se explicó previamente, el tratamiento térmico ocurrido durante el ensayo de desgaste ocasionó grandes cambios en la muestra expuesta a 700 °C. El recubrimiento fue destruido y los cambios ocurridos con respecto a la condición original, generaron mayor contacto entre la punta de zafiro y el sustrato reblandecido. Esta interacción llegó a ocasionar una huella de desgaste profunda en el sustrato pero no así en la punta de zafiro ya que la dureza de éste material es 1,37 veces mayor que la dureza del sistema y 5,2 veces mayor que la del sustrato expuesto a 700 °C. Sin embargo, el contacto ocasional de la punta con las placas de recubrimiento (duro) embebidas en el sustrato, ocasionó la débil abrasión observada en la punta de zafiro. Esto se puede apreciar en las Figuras 3.58 (c) y 3.59 (c).

***Composición de Partículas y Fragmentos (Debris):*** Adicional a los cambios morfológicos observados y a los cambios en la composición del recubrimiento y del material encontrado en la superficie de las huellas de las contrapartes, es importante notar que con el aumento de la temperatura también ocurrieron cambios en la morfología y composición de las partículas y fragmentos (debris) localizados en las cercanías de las huellas.

Lo expresado arriba puede ser verificado a partir de las imágenes que se muestran en la Figura 3.60, donde se observan los detalles encontrados en los bordes de las huellas de desgaste y la concentración promedio de los elementos Al, O y Zr presentes en las partículas. Para cada probeta ensayada en la prueba de desgaste, se observaron y analizaron las partículas más cercanas a las huellas. Para cada condición ensayada se detectaron cantidades, morfologías y/o tonalidades de claro-oscuro distintas para los pequeños fragmentos y partículas (partículas y fragmentos) adyacentes a cada huella. La composición de éstos fue evaluada mediante microanálisis (EDAX), los cuales fueron realizados en por lo menos tres zonas distintas, ubicadas en las adyacencias de una misma huella.

Cabe destacar que aún cuando estas partículas no fueron recolectados y/o separados del recubrimiento para su análisis, los resultados corroboraron una vez más que en la condición original la contraparte estática se desgasta (como fue observado en las Figuras 3.58 (a) y 3.59 (a)), y a partir de la misma se generaron partículas de tamaños variables y morfologías particulares, luciendo éstas un color blanquecino como se detalla en la Figura 3.60 (a). Estas partículas presentaron aluminio en su constitución (prom. 8,73 % Al), mientras que en las cercanas a las huellas de las contrapartes expuestas

a 400 y 700 °C, la morfología general fue distinta y la concentración de aluminio en las mismas fue baja en comparación con las partículas generadas a temperatura ambiente.

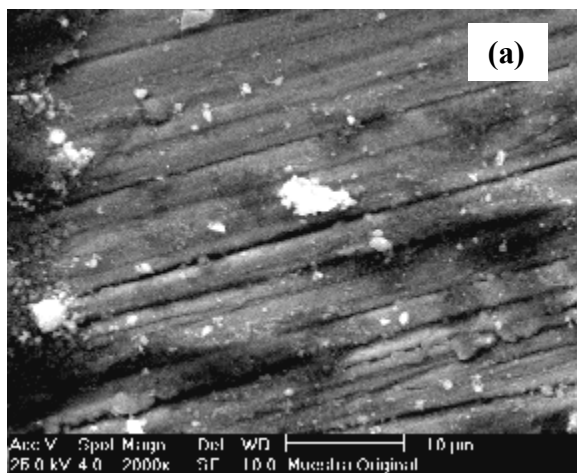
Las partículas y fragmentos cercanos a las huellas de la contraparte expuesta a 400 °C presentaron un mínimo de aluminio en su constitución (prom. 0,78 %) y su apariencia se muestra en la Figura 3.60 (b). Estos mostraron una coloración oscura y una morfología similar a los adheridos a la punta utilizada en el mismo ensayo (Figuras 3.58 (b) y 3.59 (b)). Esta similitud, junto con la poca concentración de aluminio, es un indicativo de que se generó muy poco o ningún fragmento y/o partícula desde la punta de zafiro en el proceso de desgaste ocurrido a 400 °C.

Los fragmentos y partículas originados durante el proceso de desgaste ocurrido a 700 °C, se muestran en la Figura 3.60 (c). Estos presentan una morfología y un color muy parecidos a los observados en la condición original, pero con un alto contenido de zirconio y un bajo contenido de aluminio (prom. 1,58% Al), lo cual es indicativo de que bajo estas condiciones de ensayo la punta de zafiro también se desgasta y los productos del desgaste se alojan en las cercanías de la huella. Esto se corrobora al observar las Figuras 3.58 (c) y 3.59 (c), donde se muestra una huella ovalada y plana, así como los productos del proceso de desgaste abrasivo.

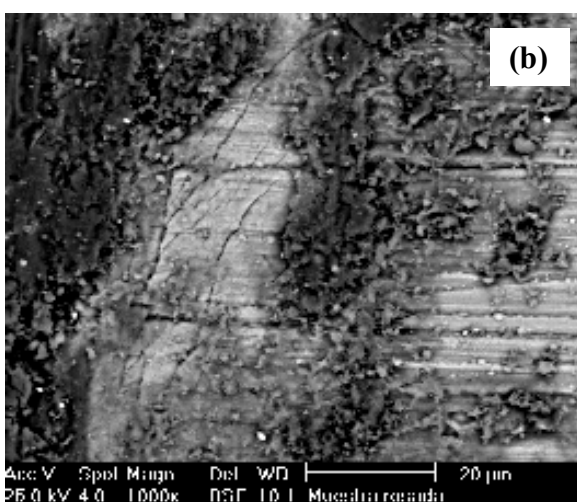
Cabe destacar que al igual que el parecido de los fragmentos y partículas, esta huella es un poco semejante a la obtenida en la punta de zafiro utilizada en la condición original, la cual también fue plana (producto del desgaste abrasivo) pero más regular en su forma.

De los resultados obtenidos en éste análisis se puede establecer que las diferencias en morfología y composición de las partículas y fragmentos, son producto de los cambios de características mecánicas ocurridos tanto en el recubrimiento y en el substrato, así como en los óxidos generados durante los ensayos realizados a diferentes temperaturas.

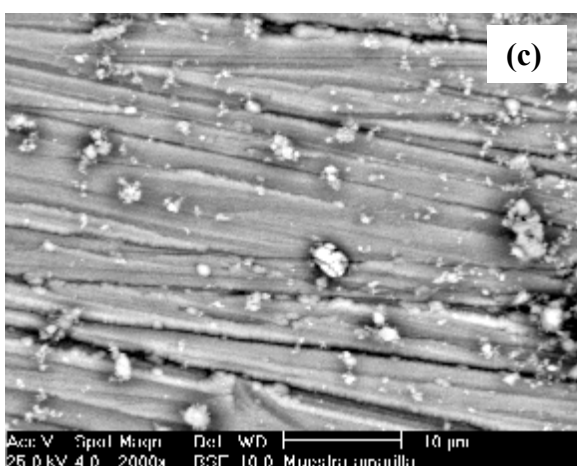
Adicionalmente, de manera general se puede decir, que la composición química del recubrimiento, del material ubicado en las huellas de desgaste de las contrapartes, y en definitiva, de los productos del desgaste, cambian en función de la temperatura a la que el sistema haya sido expuesto.



Composición Debris (wt%)		
O	27,59	32,64
Al	8,60	8,86
Zr	48,64	9,30



Composición Debris (wt%)		
O	21,44	25,24
Al	0,68	0,83
Zr	28,53	35,47



Composición Debris (wt%)				
O	40,21	26,98	20,44	23,12
Al	2,07	0,28	2,16	1,84
Zr	23,52	65,72	67,50	51,28

Fig. 3.60 Morfología y composición de los debris adyacentes a las huellas de desgaste.

Debris generados en el ensayo realizado a temperatura ambiente (a), a temperatura de 400 °C (b) y a 700 °C (c).

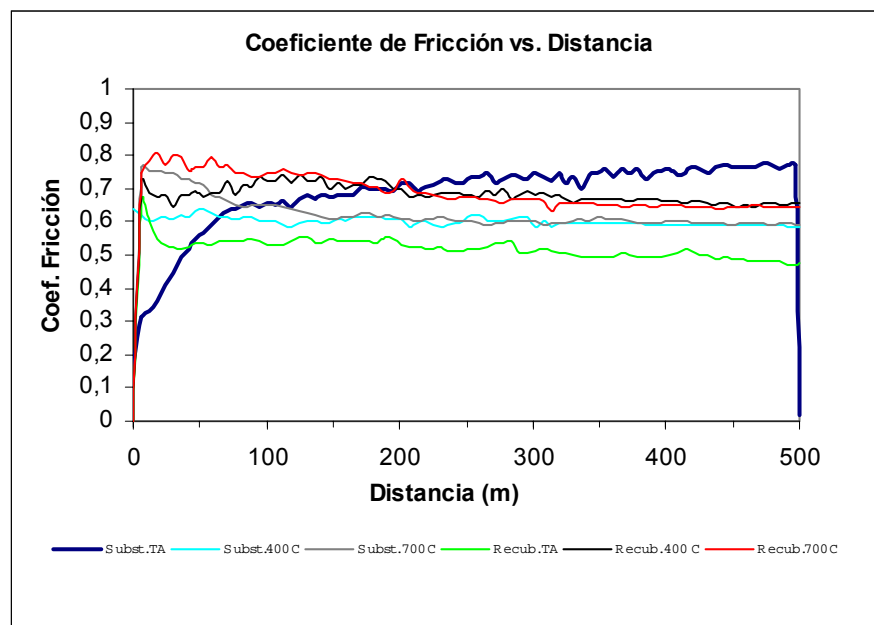


**Fricción y Desgaste:** De todos los resultados presentados y discutidos anteriormente se ha demostrado que la temperatura al cambiar las características morfológicas superficiales, químicas, mecánicas del recubrimiento, y las internas del sustrato, también ocasionó detrimento en la fricción, así como un aumento de los parámetros indicativos del desgaste.

En el sistema recubierto con ZrN, el coeficiente de fricción promedio aumenta a medida que se incrementa la temperatura de ensayo y tiende a estabilizarse a altas temperaturas; sin embargo, para el sustrato sin recubrimiento, éste coeficiente disminuye debido a las buenas propiedades de lubricación que provee la película de óxido de hierro que se forma en la superficie y dentro del surco de la huella. Las características indicativas de éste comportamiento se muestran en la Tabla 3.21 y en las Figuras 3.61 y 3.62.

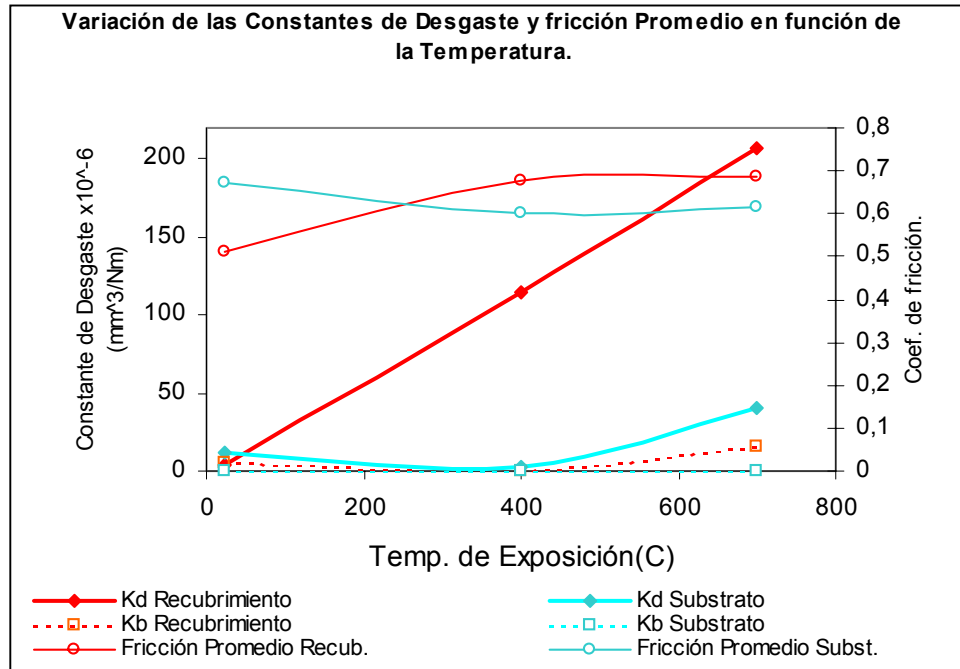
**Tabla 3.21. Comparación de las Características de los Pares Tribológicos Ensayados a Temperaturas Diferentes.**

Muestra	Diámetro de Huella		Area Desgaste	V. Desgaste		Cons. Desgaste		Coef. Fricción	
	Disco	Bola	Disco	Disco	Bola	Kd	Kb	Promedio	Máximo
	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\text{mm}^2$	$\text{mm}^3$	$\text{mm}^3$	$\times 10^{-6} (\text{mm}^3/\text{Nm})$			
Subs. TA	273,00	0	0,468	0,012	0,000	11,77	0	0,674	0,769
Subs.400	378,50	0	0,121	0,003	0,000	3,04	0	0,601	0,639
Subs.700	1060,00	0	1,616	0,041	0,000	40,60	0	0,617	0,809
Rec.TA	284,50	0,77	0,161	0,004	0,006	4,04	5,82	0,513	0,670
Rec.400	699,70	0,84	4,579	0,115	0,000	115,00	0	0,676	0,720
Rec.700	425,00	0,91	8,221	0,207	0,015	207,00	15,14	0,685	0,809



**Fig. 3.61 Variación del coeficiente de fricción con la distancia en los diferentes pares tribológicos ensayados a temperaturas diferentes.**





**Fig. 3.62 Comparación del comportamiento de variables tribológicas en función de la temperatura de ejecución del ensayo de desgaste deslizante en el sistema ZrN-1045.**

De la Tabla 3.21 y de la Figura 3.62 se observa que el comportamiento de la constante de desgaste  $K_d$  obtenida de las contrapartes dinámicas recubiertas con ZrN, indica un aumento de la tasa de desgaste que es directamente proporcional a los incrementos de temperatura. Sin embargo, en las contrapartes sin recubrir los valores de  $K_d$  son inferiores a los obtenidos con recubrimiento, a excepción de la muestra sin recubrimiento ensayada a temperatura ambiente. De manera general los valores de  $K_d$  del substrato son bajos, y no se observa un aumento lineal de los mismos a medida que aumenta la temperatura; la constante de desgaste  $K_d$  disminuye levemente con la exposición a 400 °C y luego tiende a incrementarse con el posterior aumento de la temperatura hasta los 700 °C.

En cuanto a los valores de  $K_b$ , se aprecia que los mismos fueron bajos para las puntas utilizadas en todos los pares (zafiro/recubrimiento)<sub>T.A.</sub>, 430 y 700 °C y (zafiro/substrato)<sub>T.A.</sub>, 400 y 700 °C, lo cual es indicativo de una mínima tasa de desgaste. Tanto en sus valores, como en su comportamiento con la temperatura, estas constantes no son comparables a las constantes  $K_d$  obtenidas en las contrapartes dinámicas ya que además del bajo valor, estas no mostraron ninguna tendencia relacionada con el incremento de la temperatura. Dicho comportamiento es indicativo de la gran estabilidad y dureza que presenta el zafiro a alta temperatura, en contraste con el recubrimiento de ZrN y el acero AISI 1045, los cuales son susceptibles a modificar sus características cuando aumenta la temperatura.

## CONCLUSIONES

Sobre la base de los objetivos planteados y de los resultados obtenidos en la presente investigación, se formulan las siguientes conclusiones:

- 1) Mediante el proceso de Deposición Iónica por Bombardeo en Magnetron Desbalanceado de Campo Cerrado (DIBMDCC, iniciales en inglés CFUBMSIP), se obtuvieron películas delgadas de un compuesto que presenta una relación N:Zr distinta a la esperada para el compuesto de ZrN puro. Sin embargo, las películas fueron mayoritariamente uniformes en espesor y adquirieron un crecimiento de tipo columnar que fue promovido por la rugosidad del sustrato, las variables de deposición y por variaciones topográficas originadas durante la preparación del sustrato.
- 2) El aspecto superficial, la rugosidad, y por ende la respuesta tribológica, fue afectada por la presencia de discontinuidades en la película. Estas fueron identificadas como defectos del proceso de deposición, posiblemente ocasionados por la alta reactividad del Zr y el alto valor negativo del calor de solución del N en presencia Zr; o por pequeños arcos que fundieron porciones de material quedando éstas incorporadas al recubrimiento.
- 3) El recubrimiento (posiblemente de  $ZrN_5$ ) depositado sobre el sustrato de acero AISI 1045 constituye un sistema de una película de naturaleza cerámica con dureza intrínseca medianamente alta (15,5 GPa) sobre un sustrato de acero medianamente blando (2,9 GPa). En este sistema se consiguió una unión satisfactoria entre el recubrimiento y el sustrato, lográndose altos valores de carga crítica  $L_c$  (25 N prom.) y modos de falla mayoritariamente dúctiles en la prueba de rayado.
- 4) Se demostró que el recubrimiento depositado presentó buenas características antidesgaste en su condición original de fabricación a temperatura ambiente al actuar como contraparte móvil frente a una punta de zafiro. Sin embargo, el sistema ZrN-1045 exhibe muy poca estabilidad térmica y con el incremento de la temperatura, la película de ZrN no retiene sus características tribológicas originales. Los mecanismos de desgaste cambian de tal manera que las constantes de desgaste ( $K_d$ ) y ( $K_b$ ), así como los coeficientes fricción promedio ( $\mu_p$ ) llegan a ser mejores en el sustrato sin recubrimiento expuesto a las mismas temperaturas de ensayos. Esto quedó demostrado a partir de los resultados obtenidos con los pares  $(Al_2O_3/ZrN)_{T.A., 400 \text{ y } 700 \text{ }^\circ C}$  y  $(Al_2O_3/1045)_{T.A., 400 \text{ y } 700 \text{ }^\circ C}$ .

- 5) Otras conclusiones derivadas de los ensayos y de los cambios observados por la exposición del sistema a altas temperaturas fueron las siguientes:

**a) Dureza**

➤ Las durezas del recubrimiento y del sustrato variaron en dependencia de la carga de prueba y de la temperatura de exposición. Con la exposición a 400 °C ocurrieron disminuciones en de la dureza del compuesto y del sustrato respectivamente; mientras que a 700 °C la dureza del sustrato disminuyó en mayor proporción debido a cambios microestructurales ocasionados por el incremento de la temperatura.

**b) Adhesión**

➤ Tanto en la condición original como en la expuesta a 400 °C, los modos de falla en la prueba de rayado se caracterizaron por presentar patrones mayoritariamente dúctiles donde la energía mecánica aplicada al recubrimiento durante la prueba de rayado fue absorbida principalmente mediante agrietamiento transversal y propagación de bucles al frente del penetrador, en vez del astillamiento (chipping) que típicamente ocurre en los modos frágiles.

➤ La mejor adhesión de la película se consiguió luego de la exposición a temperatura de 400 °C y en la prueba de rayado paralelo. Pareciera que a esta temperatura se activan procesos que ocasionan una fina capa de óxido que mejora las características superficiales del recubrimiento, se alivian las tensiones procedentes del proceso de deposición y se mejora la interdifusión de los elementos presentes en la interface recubrimiento-sustrato.

➤ Las condiciones de dirección del rayado y asperezas de la superficie, las tensiones aplicadas mediante la carga normal, el movimiento del penetrador y las tensiones residuales procedentes del proceso de deposición, parecieran generar un estado de tensiones más severo para el caso del rayado perpendicular, particularmente en la condición original, donde tempranamente se alcanza el valor crítico  $L_c$  y el correspondiente fallo del recubrimiento.

➤ Las diferencias entre el rayado perpendicular y paralelo, corroboraron una vez más, que el resultado de la evaluación de la adhesión de éste tipo de recubrimiento, es altamente dependiente del procedimiento de ensayo.

### **c) Desgaste**

- A temperatura ambiente el recubrimiento presentó el mejor comportamiento antidesgaste, se obtuvieron los valores más bajos de ( $\mu_p$ ), (Kd) y (Kb), siendo estos valores inferiores a los obtenidos en el sustrato ensayado a T.A y bastante cercanos a los obtenidos en el sustrato expuesto a 400 °C.
  
- A temperatura ambiente (T.A) el mecanismo de desgaste fue mayoritariamente abrasivo y el material procedente del desgaste fue transferido desde la punta de zafiro hasta a la huella en el recubrimiento donde sirvió como lubricante entre las contrapartes del par  $(Al_2 O_3/ZrN)_{T.A}$ , mientras que la misma función lubricante fue desempeñada por el óxido de hierro interpuesto entre el zafiro y el sustrato en los pares  $(Al_2 O_3/1045)_{400 y 700 C}$ .
  
- Con el incremento de temperatura hasta 400 °C el recubrimiento exhibió un cambio de color, la adhesión se incrementó en aprox. 20% y la dureza promedio disminuyó en aprox. 17%, sin embargo ello fue suficiente para que se suscitara un mecanismo adhesivo el cual permitió que los valores de Kd y  $\mu_p$  se incrementaran en 2747% y 8% respectivamente.
  
- A 700 °C, el recubrimiento falló totalmente y en la prueba de desgaste se obtuvo aproximadamente la misma fricción que para el caso expuesto a 400 °C, sin embargo la constante Kd presentó un incremento adicional de 2277% lo cual significa que a esta temperatura se obtiene el peor comportamiento ante el desgaste y es preferible prescindir del recubrimiento ya que en el sustrato sin recubrimiento los valores de Kd y  $\mu_p$  son menores que los del sistema recubierto ensayado a ésta misma temperatura.
  
- Se comprueba una vez más que la dureza del recubrimiento es esencial para obtener buenas características antidesgaste. Una mejora de la adhesión obtenida a expensas de una disminución de la dureza y del nivel de tensiones internas, no provee mejoras de las características del desgaste en éste sistema.

## RECOMENDACIONES

Es deseable realizar una cuidadosa preparación previa del sustrato, se deben mantener totalmente paralelas las caras de las probetas, y el esmerilado de la cara a recubrir debe ser uniforme, manteniendo la misma calidad de acabado en el centro y en los bordes de dicha cara.

Para fines comparativos se recomienda hacer en éste mismo sistema, evaluación de la rugosidad superficial y de la adhesión mejorando la calidad del acabado, de la limpieza superficial, y llevando a cabo un mejor control del purgado y limpieza de la cámara de deposición, así como de las variables que inciden sobre los defectos observados en el recubrimiento de ZrN, en el proceso de deposición CFUBMSIP.

Ampliar éste estudio con evaluaciones adicionales tales como: estudio de tensiones residuales mediante Difracción de rayos X (XRD), análisis de los perfiles de composición a través del recubrimiento mediante Espectroscopia por Descarga Luminiscente (GDEOS) y análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para identificar los microconstituyentes presentes en el recubrimiento y en la interfase del sistema.

Realizar otras investigaciones pero depositando el ZrN sobre un sustrato que presente una capacidad de carga mayor, que posea un menor coeficiente de expansión térmica lineal ó en todo caso, que dicho coeficiente sea similar al del ZrN.

Una vez mejorada la calidad del recubrimiento ZrN en cuanto a los defectos observados y depositando el ZrN sobre un sustrato de mayor estabilidad dimensional y térmica, evaluar en el nuevo sistema su comportamiento tribológico y ante la corrosión a altas temperaturas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 *N.A.G. Ahmed., Ion Plating Technology, Developments and Applications.* John Wiley & Sons. Great Britain, (1987) ISBN 047191473 8
- 2 *M.L. Mc Connell, D.P. Dowling, N.Donnelly, K. Donnelly, R.V. Flood., The Effect of Thermal Treatments on the Tribological Properties of PDV Hard Coatings.* Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999) 1133-1137
- 3 *S. Hogmark, P. Hedenqvist, S. Jacobson., Tribological Properties of Thin Hard Coatings: Demands and Evaluation.* Surf. Coat. Technol. 90 (1997) 247-257
- 4 *J.V. Ramana, Sanjiv Kumar, Christopher David, A.K. Ray, V.S. Raju., Characterisation of Zirconium Nitride Coatings Prepared by DC Magnetron Sputtering.* Materials Letters 43 (2000) 73-76.
- 5 *P. Hedenqvist, Staffan Jacobson, Sture Hogmark., Tribological PDV Coatings –Characterisation of Mechanical Properties.* Surf. Coat. Technol. 97 (1997) 212-217
- 6 *L. Rebouta, F.Vaz, M. Andritschky, M.F. da Silva., Oxidation Resistance of (Ti, Al, Zr, Si)N Coatings in Air.* Surf. Coat. Technol. 76-77 (1995) 70-74.
- 7 *E. Schaffer, G. Kleer., Mechanical Behavior of (Ti,Al)N Coatings Exposed to Elevated Temperatures and an Oxidative Environment.* Surf. Coat. Technol. 133-134 (2000) 215-219.
- 8 *H.W. Wang, M.M Stack, S.B Lyon , P.Hovsepian, W. D. Munz., Wear associated with Growth Defects in Combined Cathodic Arc/Unbalanced Magnetron Sputtered. Coatings.* Surf. Coat. Technol. 135 (2000) 82-90.
- 9 *B. Navinsek, P.Panjan, J.Milosev., PVD Coatings as an Environmentally Clean Alternative to Electroplating an Electroless Process.* Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999) 476-487.
- 10 *P.J. Kelly, R.D. Arnell., Characterization of the Structure of Al, Zr and W Coatings Deposited by Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering.* Materials Letters 43 (2000) 73-76.
- 11 *P.J. Kelly, R.D Arnell., Magnetron Sputtering: A Review of Developments and Applications.* Vacuum 56 (2000) 159-172.
- 12 *H.A. Gruss, T.Zheleva, R. F. Davis, T.R Walkins., Characterization of Zirconium Nitride Coatings Deposited by Cathodic Arc Sputtering.* Surf. Coat. Technol. 107 (1998) 115-124.
- 13 *P.J. Kelly, R.D. Arnell., The influence of Substrate Temperature on The Properties of Al, Zr and W Coatings by Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering..* Vacuum 49 (1998) 43-47..
- 14 *J.M. Musil., Low Pressure Magnetron Sputtering.* Vacuum 50 (1998) 363-372
- 15 *T.Spalvins, J. Przybyszewski, and S. Buckley., D.H.* NASA Tech. Note TND – 3707 (1996).
- 16 *D.M. Mattox and G. J. Kominiak., J.Vac. Sci. Technology.* 8 (1971) 194
- 17 *NASA SP5111P., Proc. Conf. Sputtering and Ion Plating.* Lewis Research Centre.. Ed. B.T Lundin, (1972)
- 18 *D.M. Mattox., Proc. 4<sup>th</sup>. Int. Colloquium on Plasma s and Sputtering.* Nice, France, (1982) 187
- 19 *Teercoating., Magnetron Sputtering.* [www.teercoating.co.uk/magsput.htm](http://www.teercoating.co.uk/magsput.htm). (2002) 1-4
- 20 *J.L.Vossen , and Kern, Thin Film Processes.* Academic Press, New York (1978)
- 21 *P.S. Vincett., W.A. Barlo., and G. G. Robert., J. Appl. Phys.* 48 (1977). 3800
- 22 *S. Ulrich, T. Theel, J. Schwan, H. Ehrhardt., Magnetron Sputtered Superhard Materials.* Surf and Coat. Technol. 97 (1997) 45-46
- 23 *J.R.Tuck, A.M. Korsunsky, D.G Bhat, S.J. Bull., Indentation Hardness Evaluation of Cathodic Arc Deposited Thin Hard Coatings.* Surf. And Coat. Technol. 139 (2001) 63-74
- 24 *S.J. Bull, D.S.Rickerby; Surf. Coat. Technol. 42 (1990) 149*
- 25 *A. M. Korsunsky, M.R. McGurk, S.J. Bull., T.F. Page., Surf. And Coat. Technol.* 99 (1998) 171
- 26 *B. Jonsson, S. Hogmark., Tin Solid Films.* 144 (1984) 257-269
- 27 *P.J.Burnett, D.S Rickerby., Thin Solid Films* 148 (1987) 41-50
- 28 *P. J. Burnett, T.F. Page., J., Mater. Sci.* 19 (1984) 845-860
- 29 *H. Oettel, R. Wieddemann., Residual Stress in PVD Hard Coatings.* Surf. and Coat. Technol. 76-77 (1995) 265-273
- 30 *D.M. Mattox., Deposition Technologies for Films and Coatings.* Ed. R.F. Bunshah Ch. 6. Noyes Publications, USA, (1982)
- 31 *H.K. Pulker , Coatings on Glass.* Elsevier. Scientific Publisher, Amsterdam (1984)
- 32 *H. Holleck, And V. Schier., Multilayer Coatings- Influence of Fabrication Parameter on Constitution and Properties.* Surf. Coat. Technol. (1990)41.179-190.
- 33 *K. Holmberg, A. Matthews and H. Ronkainen., Coatings Tribology Contact Mechanisms and Surface Design.* Tribology Internacional Vol. 31. Nos.1-3 (1998) 107-120
- 34 *O.Heavens., J. Phys.Rad.* 11 (1950) 355
- 35 *P. Benjamin and C. Weaver., Proc. Roy. Soc. A254 ( 1960) 163*

- 36 *A. J. Perry and N.J. Archer.*, **Materials Coatings Techniques**. AGARD Lecture Series No. 106 (1982)
- 37 *H. E. Hinterman.*, *J. Vac. Sci. B* (4) (1984) 816
- 38 *Foad Attar, Tomas Johannesson.*, **Adhesion Evaluation of Thin Ceramic Coatings on Tool Steel using the Scratch Testing Technique**. *Surf. Coat. Technol.* 78 (1996) 87-102
- 39 *A.A Griffith.*, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A.* 221 (1920) 163
- 40 *P.J. Burnett and D.S. Rickerby.*, *Thin Solid Films.* 154 (1987) 403
- 41 *P.J. Burnett and D.S. Rickerby.*, *Thin Solid Films.* 157 (1988) 233
- 42 *S.J. Bull, D.S. Rickerby, A. Matthews, A. Leyland, A.R. Pace and J. Valli.*, *Surf. And Coat. Technol.* 36 (1988) 503
- 43 *P. Hedenqvist.*, **Evaluation of Vapour –Deposited Coatings for Improved Wear Resistance**, *Ph.D. Thesis. No. 360. Uppsala University, (1990)*
- 44 *Y. Xie, H. M Howthorne.*, **A Model for Compressive Coating Stresses in Scratch Adhesion Test**. *Surf. and Coat. Techno.* 141(2001) 15-25.
- 45 *S. J. Bull.*, **Failure Modes in the Scratch Adhesion Testing of Thin Coatings**. *Roy. Soc. For Chem. Materials Div. New Castle, (1998)*
- 46 *F. B. Bowden., and D. Tabor.*, **The Friction and Lubrication of Solids**. Part. I. Oxford University Press, London (1964)
- 47 *F. B. Bowden., and D. Tabor.*, **The Friction and Lubrication of Solids**. Part. II. Clarendon Press, London (1964)
- 48 *R.A. Burton.*, *Lubr. Eng.* 21 (1965) 227
- 49 *R.D. Arnell and F.A.*, *Thin Solid Films.* 53 (1978) 333
- 50 *J. Halling.*, **Principles of Tribology**. MacMillan Press Ltd, London (1979)
- 51 *R.G. Bayer.*, *Mechanical Wear prediction and Prevention*. Marcel Dekker, Inc. New York, (1994) 280-291
- 52 *K. Kato.*, **Wear Mechanisms. New Directions in Tribology**. First. Worl tribology Congress. Inst. of Mech. Eng. London, (1997) 34-35
- 53 *I. V. Krageliski.*, **Friction and Wear**. Butterworths, London, (1965)
- 54 *E.M. Trent.*, *Treatise in Materials Science and Technology.* 13 (1979) 443
- 55 *H.Uetz and J. Fohl.*, *Wear.* 49 (1979) 253
- 56 *J.F. Archard and W. Hirst.*, **The Wear of Metal under Unlubricated Conditions**. *Proc. Roy. Soc. A236 (1956)* 200
- 57 *H. Czichos, S. Becker and J. Lexow.*, *Wear.* 114 (1987) 109
- 58 *E. Broszeit, B. Mattes, W. Herr and K.H. Kloss.*, **Tribological Properties of r.f. Sputtered Ti-B-N Coatings under varios Pin on Disc Wear Conditions**. *Surf. Coat. Technol.* 58 (1993) 29-35
- 59 *ASTM Designación: G-99- 25 a. Standard Test Method for Wear Testing with Pin on Disk Apparatus.* (1999) 392-396
- 60 *The On line Materials Information Resource.*, **AISI 1045 Steel**. [www.matweb.com/SpecificMaterial.asp?Bassnum=M1045C](http://www.matweb.com/SpecificMaterial.asp?Bassnum=M1045C). (2002) 1-3
- 61 *Goodfellow.*, **Goodfellow Supply Metal, Alloy, Polimer , Compund, Composite, Intermetallic, for Research, Design and Industry. Sapphire**. [www./web.wl?MGWLPN=MNT&PROG=CR4&token](http://www./web.wl?MGWLPN=MNT&PROG=CR4&token). (2002) 1-3
- 62 *W. J. Chou, G.P. Yu, J. H. Huang.*, **Bias Efect of Ion Plated Zirconium Nitride Film on Si (100)**. *Thin Solid Films.* XX (2002) xxx-xxx. Elsevier. Article in Press.
- 63 *L. Pichon, T. Girardeau, A. Straboni, F. Lignou, P. Guerin, J. Perriere.*, **Zirconium Nitrides Deposited by Dual Ion Beam Sputtering: Physical Properties and Growth Modelling**. *Applied Surface Science.* 150 (1999) 115-124
- 64 *L. Pichon, T. Girardeau, A. Straboni, F. Lignou, J. Perriere, J. M. Frigério.*, **Ion Beam Assisted Deposition of Zirconium Nitrides for Modulated Optical Index Estructures**. *NIMB Beam Interactions with Materials & Atoms. Ncl. Inst. Meth. Phys. Res. B* 147 (1999) 378-382
- 65 *P.C Johnson, H. Randhawa.*, *Surf. Coat. Technol.* 33. (1987) 53.
- 66 *J.E. Daalder.*, *J. Phys. D* 9 (1976) 2379.
- 67 *E. Lugscheider, O. Knotek, C. Wolff, S. Barwulf.*, **Structure and Properties of PVD- Coatings by means of Impact Tester**. *Surf. Coat. Technol.* 116-119 (1999) 141-146
- 68 *Sandvik Coromant.* **El Mecanizado Moderno**. Manual Práctico. Primera Edición Inglesa. ISBN 91-97 22 99-2-X. Suecia, 1994.
- 69 *S. Hogmark, S. Jacobson, M. Larson.*, **Design and Evaluation of Tribological Coatings**. *Wear* 246 (2000) 20-33.
- 70 *K. Holmberg, A. Matthews.*, **Coatings Tribology**. Tribology Series, 28, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- 71 *J. Hirvonen, J. Koskinen, J. Jervis, M. Nastasi.*, **Present Progress in The Development of Low Friction Coatings**. *Surf. and Coat. Technol.* 80 (1996) 139.
- 72 *S. Hogmark, P. Hollman, A. Alahelisten, P. Hedenqvist.*, **Direct Current Bias Applied to Hot Flame Diamond Deposition Produces Smooth Low Friction Coatings**. *Wear* 200 (1996) 225-232.
- 73 *M. Wittmer, J. Noser and H. Melchior.*, *J. Appl. Phys.*, 52 (1981) 6659.
- 74 *F.Suni, D.Sigurd, K.T. Ho and M.A. Nicolet. J.*, *Electrochem. Soc.* 130 (1983) 121.
- 75 *S. B. Sant, K.S. Grill.*, *Coat. Technol.* 68/69 (1994) 152.

- 76 *J. Han, J. Yoon, H. Kim, K. Song.*, **High Temperature Wear Resistance of (TiAl)N Films Synthesized by Cathodic Arc Plasma Deposition.** Surf. and Coatings Technol. 86-87 (1996) 82-87.
- 77 *R. Boxman, V. Zhitomirsky, I. Grimberg, L. Rapoport, S. Goldsmith, B. Weiss.*, **Structure and Hardness of Vacuum arc Deposited Multicomponent Nitride Coatings of Ti, Zr and Nb.** Surf. And Coat. Technol. 125 (2000) 257-262.
- 78 *W. Sproul, M. Graham, M. Wong, S. López, D. Scholl.*, **Reactive Direct Current Magnetron Sputtering of Aluminum Oxide Coatings.** J. Va. Sci. Technol. 13 (1995) 1188.
- 79 *W. Sproul.*, **Physical Vapour Deposition Tool Coatings.** Surf. Coat. Technol. 81 (1996) 1.
- 80 *H. Sjostrom, L. Hultman, J. Sundgren, S. Hainsworth, T. Page.*, Structural, Theunissen- GSAM. **Vacuum Surfaces and Film.** J. Va. Sci. Technol. A 14 (1) (1996) 56-62.
- 81 *G. Farges, J. Bosch, E. Bergmann.*, **Friction and Adhesive Wear Behaviour of W-C Coatings Against Steel and Titanium Nitride.** Wear 135 (1) (1989) 1-14.
- 82 *C. Sims., N. Stoloff., W. Hagel.*, **Superalloys II. High Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power.** John Wiley and Sons. USA, 1987.
- 83 *R. Constantin., B. Miremad.*, **Performance of Hard Coatings, made by Balanced and Unbalanced Magnetron Sputtering, for Decorative Application.** Surf. and Coat. Tech. 120-121 (1999) 728-733.
- 84 *V. Anita, A. Bhattacharya, G. Nitin, S. Major.*, **Study of Sputtered Molybdenum Nitride as a Diffusion Barrier.** **Thin Solid Films**, 236 (1993) 306-310.
- 85 *P.A. Tootta and R. P. Sopher.*, **IBM . J. Res. Dev.** 13 (1969) 226.
- 86 *C. Ting and M. Wittmer.*, **Thin Solid Films.** 96 (1982) 327.
- 87 *M. Wittmer.*, **J. Vac. Sci. Technol.**, A3 (4) (1985) 1797.
- 88 *S. Obara., T. Kato.*, **Effect of Termal Distorstion on Wear of Composites. Characterization of Hydrogenated Carbon Thin Films.** Journal of Tribology. Transactions of the ASME. Vol. 117. No 4. (1995) 622- 628
- 89 *M. Urgen, O. Eryilmaz, A. Cakir, E. Kayali, B. Nilufer, Y. Isik.*, **Characterization of Molibdenum Nitride Coatings Produced by Arc- PVD Technique.** Surf. And Coatings Technology 94-95 (1997) 501-506.
- 90 *H. Ihara, y. Kimura. K. Kezuka and Hirabayashi.*, **Phys. Rev. B.** 31 (1985) 3177.
- 91 *E. Donovan, G. Hubler, M. Mudholkar and L. Thompson.*, **Surf. Coat. Technol.** 66 (1994) 499.
- 92 *B. Wei., K. Komvopoulos.*, **Nanoscale Indentation Hardness and Wear Characterization of Hydrogenated Carbon Thin Films.** Journal of Tribology. Transactions of the ASME. Vol. 117. No 4. (1995) 594-601.
- 93 *I. Milosev, H. H. Srehblow, B. Navinsek.*, **Comparison of TiN, ZrN and CrN hard Nitride Coatings: Electrochemical and Thermal Oxidation.** Thin Solid Films 303 (1997) 246-254.
- 94 *D. Pilloud, A.S. Dehlinger, J. F. Pierson, A. Roman, L. Pichon.*, **Reactively Sputtered Zirconium Nitride Coatings: Structural, Mechanical, Optical and Electrical Characteristics.** PSE 2002 paper TuPSC16.
- 95 *Louis Small.*, **Hardness. Theory and Practice. Part I Practice.** Service Diamond Tool Co. U.S.A. (1969)
- 96 *Ye. L. Ostrovskaya, et al.* **Friction and Wear Behaviour of Hard and Superhard Coatings at Cryogenic Temperatures.** Surf. Coat. Technol. 34 (2001) 255-263

### OTRAS REVISIONES (No referenciadas)

- J. Musil, J. Vleck.*, **A perspective Sputtering in Surface Ingeneering.** Surf. Coat. Technol. 112 (1999) 162-169.
- R. Constantin , B. Miremad.*, **Performance of hard Coatings, made by Balanced and Unbalanced Magnetron Sputtering, for Decorative Applications.** Surf. Coat. Technol. 120-121 (1999) 728-733.
- K. Reichelt.*, **Evaporation and Sputtering of hard Coatings.** Chap. 4. XXXX
- H. K. Tonshoff, et al.* **Influence of Subsurface Properties on Adhesion Stregth of Sputtered Hard Coatings.** Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999) 524-529.